Optische Doppelresonanzen in einkristallinen Festkörpern

Paramagnetische Resonanz im angeregten Zustand von $Er^{3+}:YCl_3$ und Cross-relaxation zwischen Grund- und angeregtem Zustand von $Cr^{3+}:Al_2O_3$

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Reinhard Furrer

aus Wörgl

1972

Optische Doppelresonanzen in einkristallinen Festkörpern

Paramagnetische Resonanz im angeregten Zustand von $Er^{3+}:YCl_3$ und Cross-relaxation zwischen Grund- und angeregtem Zustand von $Cr^{3+}:Al_2O_3$

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Reinhard Furrer

aus Wörgl

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Prof. Dr. S. Hüfner

2. Referent: Prof. Dr. S. Wilking

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Aug. 1972

INHALTSVERZEICHNIS

1. ZUSAMMENFASSUNG 5

2. EINLEITUNG 6

3. KRISTALLE

3.1 Kristallstruktur 10

3.1.1 $Er^{3+}:YCl_3$ 10

3.1.2 $Cr^{3+}:Al_2O_3$ 10

3.2 Termschema, Auswahlregeln für optische Übergänge und Spin-Hamilton-Operator 11

3.2.1 $Er^{3+}:YCl_3$ 11

3.2.2 $Cr^{3+}:Al_2O_3$ 23

3.3 Das Spinsystem 29

4. EXPERIMENTELLE TECHNIK 32

4.1 Optisches Pumpen der Kristalle 32

4.2 Nachweis der Fluoreszenzemission 37

4.3 Externes statisches Magnetfeld 48

4.4 Hochfrequenzfeld 49

4.5 Temperaturvariation 55

4.6 Kristalle 65

4.7 Vergleich der Empfindlichkeit von EPR und ODR 68

4.8 Zukünftige Projektionen 70

5. EPR IM E_1-NIVEAU VON $Er^{3+}:YCl_3$ 72

5.1 Bestimmung des g-Tensors 72

5.2 Spin-Gitter-Relaxation 83

6. $^4A_2 \rightarrow \bar{E}(^2E)$-CROSS-RELAXATION IM RUBIN 94

6.1 Änderung der Fluoreszenzintensität aufgrund von Mikrowellenabsorption im Grund- und im angeregten Zustand von $Cr^{3+}:Al_2O_3$ (EPR im $^4A_2$- und im $\bar{E}(^2E)$-Niveau) 94

6.2 Änderung der Fluoreszenzintensität ohne induzierten EPR-Übergang 101

6.3 Phänomenologisches Modell zur Erklärung der Messungen 106

6.3.1 Trapping Effekt 106

6.3.1.1 Modellvorstellung zur Reabsorption 108

6.3.1.2 Fluoreszenzabklingzeiten 110

6.3.2 Bilanzgleichungen 114

6.3.2.1 Pumpprozeß 116

6.3.2.2 Fluoreszenz 117

6.3.2.3 Trapping 118

6.3.2.4 Spin-Gitter-Relaxation 121

6.3.2.5 $^4A_2 \rightarrow \bar{E}(^2E)$-Cross-relaxation 124

6.3.3 Lösung der Bilanzgleichungen 127

6.4 Diskussion 135

7. LITERATUTVERZEICHNIS 142

8. ANHANG 145

1. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein empfindliches optisches Doppelresonanzspektrometer aufgebaut. Im $^4S_{3/2}$-Zustand von Er^{3+} in YCl_3 konnte damit das erste Mal paramagnetische Elektronenresonanz im angeregten Kristallfeldzustand eines 3-wertigen 4f-Ions nachgewiesen werden. Die Hauptachse des g-Tensors wurde zu $g_{\parallel}^{ex}$ = 3.350 ± 0.004 und durch Extrapolation der Wert $g_{\perp}^{ex}$ in der kristallographischen a-b-Ebene zu $g_{\perp}^{ex}$ = 2.857 ± 0.004 bestimmt. Für die Lebensdauer des $^4S_{3/2}$-Zustandes ergab sich τ = 1.62 ± 0.02 msec. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde zwischen 1.5 $^oK \leq T \leq$ 2.1 ^oK gemessen. Es zeigt sich, daß für die Kopplung an das Gitter der "direkte Prozeß" verantwortlich ist, entsprechend $T_{1_{eff}}^{-1} = (280 \pm 10)\ \mathrm{cth}(\frac{\hbar\omega}{2kT})$.

Zwischen dem $^4A_2$-Grundzustand und dem angeregten, optisch gepumpten $\bar{E}(^2E)$-Niveau von Cr^{3+} in Al_2O_3 wurde Cross-relaxation im Bereich 1.5 $^oK \leq T \leq$ 2.1 ^oK bei H = 5336 Oe ($\underline{H} \| \underline{c}$) beobachtet. Ein für dieses System aufgestelltes dynamisches Modell erklärt gut die Meßergebnisse. Danach ergibt sich eine Übergangswahrscheinlichkeit für die Cross-relaxation von $W_{CR} = 5 \cdot 10^5 \cdot f\left[\mathrm{sec}^{-1} \cdot \frac{Cr}{Al}\right]$ (f = Konzentration $\frac{Cr}{Al}$). Schließlich wurde die Spintemperatur des $\bar{E}(^2E)$ angeregten Zustandes sowohl als Funktion der Cr^{3+}-Konzentration als auch des externen Magnetfeldes $\underline{H}$ berechnet. Diese Rechnungen erklären frühere Messungen anderer Autoren.

2. EINLEITUNG

Die optische Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der Energiezustände von Festkörpern. Bei Ionenkristallen beobachtet man im allgemeinen Strahlungsübergänge zwischen den mit der Wechselwirkung durch die Umgebung modifizierten Zuständen der unabgeschlossenen Elektronenschalen der einzelnen Ionen. Die optischen Linienbreiten sind jedoch in den meisten Fällen zu groß, um noch Hyperfeinwechselwirkungen auflösen zu können. Paramagnetische Resonanzmessungen besitzen dagegen die erforderliche Auflösung, können aber fast ausschließlich nur in Elektronengrundzuständen durchgeführt werden, da nur diese mit hinreichend hoher Wahrscheinlichkeit besetzt sind und deren Zeemankomponenten die notwendigen Besetzungszahldifferenzen aufweisen. Somit sind Aussagen über die energetisch höher liegenden Zustände nur mit den ungenaueren Methoden der optischen Spektroskopie erhältlich. Damit sind wichtige Fragen nach der Gitterdynamik, der Abschirmung der magnetischen und elektrostatischen Hyperfeinwechselwirkung durch abgeschlossene Elektronenschalen, der Trennung der Beiträge der Wechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment und Feldgradient der Elektronenhülle und des Gitters sowie nach dem Beitrag der Core Polarisation angeregter Zustände, nicht zu beantworten.

Bringt man jedoch einen Kristall in das Strahlungsfeld einer starken Lichtquelle, so kann es gelingen, dessen energetisch hochliegende Zustände (die lange genug leben müssen $\tau \gtrsim 10^{-4}$ sec) soweit zu besetzen, daß eine merkliche Absorption von Mikrowellenquanten stattfindet. Sind diese angeregten Zustände metastabil und zerfallen unter Fluoreszenzemission, so kann man anstatt direkt die Mikrowellenabsorption, die dadurch bedingte Änderung des Fluoreszenzlichtes messen. Die Energie dieser Photonen ist um den

Faktor 10^4 größer als diejenige der Mikrowellenquanten. Da mit einem Multiplier ein extrem empfindlicher Detektor im Vergleich zur Mikrowellendiode zur Verfügung steht, zeichnet sich diese Meßmethode durch eine erheblich gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber konventioneller EPR aus. Damit ist es nun möglich, paramagnetische Resonanzmessungen auch in angeregten Kristallfeldzuständen durchzuführen.

GESCHWIND et al.[1] haben 1965 am angeregten $\bar{E}(^2E)$-Zustand von Cr^{3+} in Al_2O_3 das erste Mal paramagnetische Resonanzabsorption in einem Kristall mit Hilfe dieser optischen Doppelresonanz (ODR) gesehen, äquivalent zur optischen RF-Doppelresonanztechnik von BROSSEL und KASTLER[2], die bei der Spektroskopie von Gasen bereits 1952 angewandt wurde. Auch angeregte Tripletzustände organischer Moleküle sind bereits erfolgreich mit ODR untersucht worden[3]. Nachdem jedoch von GESCHWIND et al. auch noch V^{2+} und Mn^{4+} in Al_2O_3 gemessen worden waren, gelang bis heute nur noch CHASE[4] eine ähnliche Messung am Eu^{2+} in CaF_2 und SrF_2 sowie CLARKE und HUTCHISON[5] an den (relativ tief liegenden) $^4I_{3/2}$- und $^4I_{15/2}$-Zuständen von Nd:$LaCl_3$.

Für optische Doppelresonanzexperimente bieten sich drei verschiedene Nachweismethoden an: 1) die energetische Separation zweier Zeeman-Komponenten mit Hilfe eines Spektrographen und die selektive Messung der Fluoreszenzemission einer Komponente; 2) Beobachtung einer Polarisationskomponente des Fluoreszenzlichtes ohne energetische Auflösung der Übergänge; schließlich ist auch noch 3) die Methode der selektiven Reabsorption, wie sie auch in Gasen angewendet worden ist[6,7], möglich. Jede dieser drei Methoden hat sowohl Vor- als auch Nachteile. In der Praxis wird sich vielleicht sogar eine Kombination aus zwei von ihnen als optimal erweisen.

Innerhalb dieser Arbeit gelang es nun, im $^4S_{3/2}$-Zustand von $Er^{3+}:YCl_3$ EPR nachzuweisen. Damit war es möglich, zwei Achsen des g-Tensors zu bestimmen und die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation im $^4S_{3/2}$-Niveau zu messen. Die Frage nach der Art des Relaxationsprozesses im angeregten Niveau ist so klärbar. Da die EPR-Linienbreiten jedoch leider sehr groß waren, bestand keine Aussicht, darüber hinaus auch Hyperfeinaufspaltungen zu sehen.

Die neue Meßmethode ist jedoch nicht prinzipiell auf die Kombination von paramagnetischer Resonanzabsorption und optischer Resonanz (d.i. Fluoreszenzemission) beschränkt. Auch beliebige andere Störungen des Gleichgewichtssystems (Kristall und Strahlungsfeld der Lichtquelle) können mit der gleichen Empfindlichkeit gemessen werden, wenn sie nur zu einer Änderung der Besetzungszahl im fluoreszierenden Niveau führen.

So wurde, auch nach Ausschalten des Mikrowellenfeldes im Rubin ($Cr^{3+}:Al_2O_3$) bei einem externen Magnetfeld von H = 5336 Oe ($\underline{H}' \| \underline{c}$) eine Variation der Fluoreszenz gemessen. Ursache dafür ist ein Cross-relaxation-Prozeß zwischen dem $^4A_2$-Grundzustand und dem $\bar{E}(^2E)$ angeregten Zustand. Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit zwei verschiedenen Effekten, die beide mit Hilfe von ODR beobachtet wurden.

In Kapitel 3 werden zunächst einmal die Kristallstrukturen, die Termschemata, die Auswahlregeln für optische Übergänge sowie die Energiezustände der einzelnen Er^{3+}-Ionen in YCl_3 und der Cr^{3+}-Ionen in Al_2O_3 beschrieben. Sodann werden einige Ausführungen zur Cross-relaxation im Rubin gemacht. Der anschließende Teil befaßt sich mit den experimentellen Details des neu aufgebauten Doppelresonanzspektrometers. In Kapitel 5 wird über die

EPR-Messungen im $^4S_{3/2}$-Niveau von $Er^{3+}:YCl_3$ referiert, die Achsen des g-Tensors berechnet sowie die Spin-Gitter-Relaxationszeiten und die Art dieses Prozesses bestimmt. Der letzte Abschnitt behandelt EPR im $^4A_2$-Grund- und dem angeregten $\bar{E}(^2E)$-Zustand von $Cr^{3+}:Al_2O_3$ sowie die Cross-relaxation zwischen $^4A_2$ und $\bar{E}(^2E)$. Es wird ein phänomenologisches Modell aufgestellt und die Wirkung der Cross-relaxation auf die Fluoreszenzemission berechnet. Diese theoretischen Werte stimmen gut mit den experimentell gefundenen überein. Damit ist es möglich, die Übergangswahrscheinlichkeit für die Cross-relaxation zu berechnen und die effektiven Spin-Temperaturen im angeregten Zustand von $Cr^{3+}:Al_2O_3$ als Funktion der paramagnetischen Verunreinigung und des externen Magnetfeldes anzugeben. Es zeigt sich, daß die bisherigen Annahmen über diese Spintemperaturen revidiert werden müssen.

3. KRISTALLE

3.1 Kristallstruktur

3.1.1 $Er^{3+}:YCl_3$

Die Trichloride der Lanthaniden Dysprosium bis Lutetium sind isostrukturell zu Yttriumtrichlorid YCl_3. Man kann sie deshalb in YCl_3 einbauen und ihre 3-wertigen Selten-Erd-Ionen (SE) werden etwa dieselbe Umgebung sehen wie sie auch ein Y^{3+}-Ion hat. Die Kristallstruktur von YCl_3 wurde von TEMPLETON et al.[8] beschrieben: Sie ist monoklin mit der Raumgruppe $^3C_{2h}$ (C2/m). Die Y^{3+}-Ionen sitzen auf der 2-zähligen Achse und sind je von einem etwas deformierten Oktaeder aus sechs Cl^--Ionen umgeben. Die Punktsymmetrie eines Y^{3+}-Ions ist deshalb pseudokubisch, exakt jedoch nur C_2. Das Kristallfeld ist demnach nicht kubisch und nicht axial. Etwa 0.5% (Gewichtsprozent) des YCl_3 wurde durch $ErCl_3$ ersetzt. Die Kristalle wurden nach dem Bridgemann-Verfahren [9] hergestellt.

3.1.2 $Cr^{3+}:Al_2O_3$

Der Korund Al_2O_3 besitzt hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $^6D_{3d}$ [9]. Die Al^{3+}-Ionen haben die Punktsymmetrie C_3. Sie werden von einem deformierten Oktaeder aus sechs O_2-Ionen umgeben, der am Ort der Al^{3+} ein starkes kubisches Feld, überlagert von einem wesentlich geringeren trigonalen (axialen) Feld, erzeugt. Die Al^{3+}-Ionen sind zu einem Teil von Cr^{3+}-Ionen ersetzt worden. Die zur Verfügung stehenden Konzentrationen betrugen $2.9 \cdot 10^{-4}$, $3.8 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-6}$ Cr/Al. Die Kristalle mit der höchsten Konzentration wurden von G.F. IMBUSCH zur Verfügung gestellt, der schwach dotierte wurde von der Fa. HALLE Nachf., Berlin, gekauft.

3.2 Termschema, Auswahlregeln für optische Übergänge und Spin-Hamilton-Operator

3.2.1 $Er^{3+}:YCl_3$

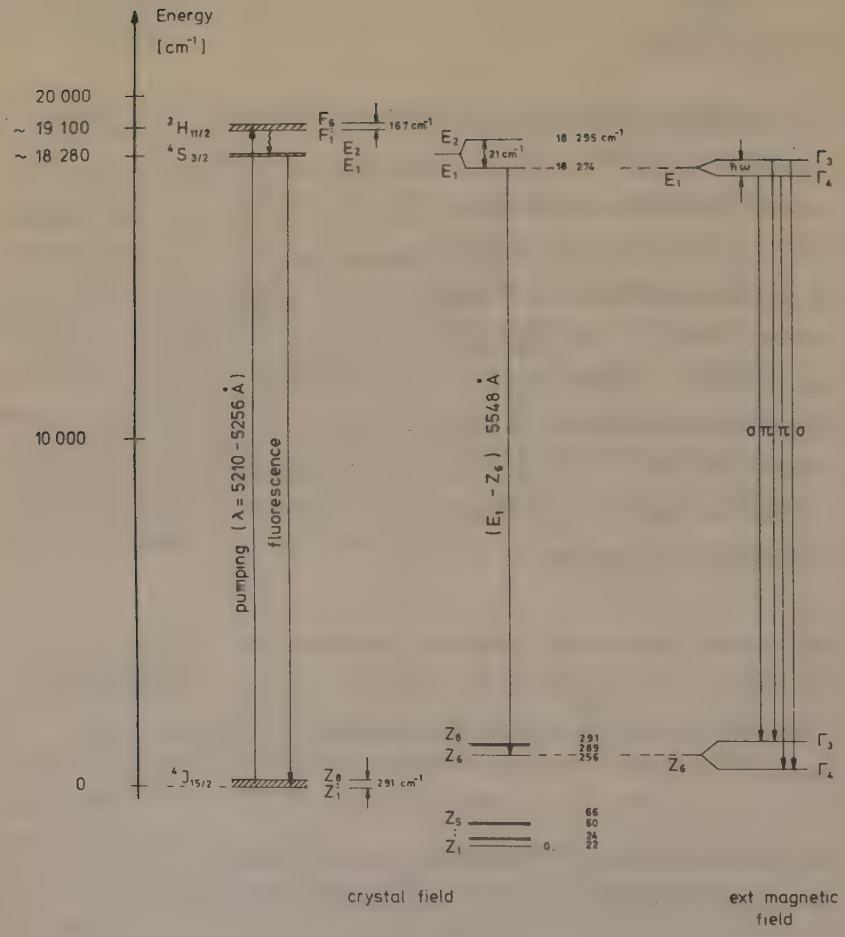
Die Energieniveaus von $Er^{3+}:YCl_3$ wurden vermessen und klassifiziert von RAKESTRAW und DIEKE[11]. In der zitierten Arbeit werden die Starkkomponenten von 16 elektronischen Zuständen angeführt. Verschiedene dieser Zustände fluoreszieren, bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Etwa 18 300 cm^{-1} über dem Grundzustand der Er^{3+}-Ionen, der aus 8 Starkkomponenten $Z_1, Z_2, .. Z_8$ besteht, liegen die zwei Komponenten E_1 und E_2 des $^4S_{3/2}$-Zustandes. Wenn das etwa 800 cm^{-1} darüber liegende $^2H_{11/2}$-Niveau optisch gepumpt wird, fluoresziert die niederenergetischere E_1-Komponente dieses $^4S_{3/2}$-Zustandes relativ intensiv. Von den möglichen optischen Übergängen $E_1 \rightarrow Z_n$ (n = 1,2, ..8) erweist sich $E_1 \rightarrow Z_6$ am intensivsten. Abbildung 1 zeigt diese uns interessierenden Übergänge.

Beim Anlegen eines externen statischen Magnetfeldes wird die Spinentartung, u.a. des E_1- und des Z_6-Zustandes, aufgehoben. Die Auswahlregeln für die Fluoreszenzübergänge zwischen den Zeeman-Komponenten errechnen sich wie folgt:

Die Punktsymmetrie der Er^{3+}-Ionen ist C_2. Da die Elektronenzahl in der unaufgefüllten 4f-Schale ungerade ist, betrachten wir die Doppelgruppe

$$C_2' = \{E, R, C_z(\pi), R \cdot C_z(\pi)\} \qquad (1)$$

mit den Elementen E = Einselement, R = Drehung um 2π, $C_z(\pi)$ = Drehung um die c-Achse um π. Es gilt $R^2 = E$, $C_z^2(\pi) = R$, $R = C_z(2\pi)$, $E = C_z(0) (\mathrm{mod}\ 4\pi)$.



Energy-scheme of Er^{3+}: YCl_3

Abb. 1

Die Doppelgruppe C_2' besteht also aus 4 verschiedenen Symmetrieelementen, ihre Dimension ist 4. Da C_2' kommutativ (abelsch) ist, bildet jedes Gruppenelement seine eigene Klasse, d.h. es gibt somit 4 eindimensionale irreduzible Darstellungen. Wir bezeichnen sie ${}^1\Gamma_1$, ${}^1\Gamma_2$, ${}^1\Gamma_3$ und ${}^1\Gamma_4$. Die Charaktertafel (d.i. das Charakterensystem der Darstellungen) lautet[12]:

C_2'	E	R	$C_z(\pi)$	$R \cdot C_z(\pi)$
${}^1\Gamma_1$	1	1	1	1
${}^1\Gamma_2$	1	1	-1	-1
${}^1\Gamma_3$	1	-1	+i	-i
${}^1\Gamma_4$	1	-1	-i	+i

(2)

In der obersten Zeile sind die 4 Klassen konjugierter Gruppenelemente, in der ersten Spalte links die oben vereinbarten Bezeichnungen für die irreduziblen Darstellungen angeführt.

Da $Er^{3+}:YCl_3$ kein Inversionszentrum besitzt, können wir in erster Näherung elektrische Dipolstrahlung (E_1) erwarten. E_1-Strahlung wird nur dann auftreten, wenn gilt

$$\langle f|\underline{r}|i\rangle \neq 0, \qquad (3)$$

wobei $|f\rangle$ den Endzustand, $|i\rangle$ den Anfangszustand des optischen Übergangs und $\underline{r}$ den Vektoranteil des Dipoloperators beschreibt. $\underline{r}$ kann in seine x-, y- und z-Komponente zerlegt werden. Nach TINKHAM[12] transformiert sich die z-Komponente nach Γ_1, die x- und die y-Komponente nach Γ_2. Der $|i\rangle$- und der $|f\rangle$-Zustand dagegen transformieren sich nach Γ_3 oder Γ_4. Das Matrixelement (3) für E_1-Übergänge ist dann und nur dann von Null verschieden,

wenn das ausreduzierte Produkt Γ_1 enthält:

$$\Gamma^*_{|f>} \cdot \Gamma_{\underline{r}} \cdot \Gamma_{|i>} = \Gamma_1 . \qquad (4)$$

Die einzelnen Γ_x bedeuten die Darstellung bezüglich des End-, des Anfangszustandes und $\underline{r}$. Da C_2' abelsch ist, treten in (4) nur gewöhnliche Multiplikationen auf. Im Falle, daß der elektrische Feldvektor $\underline{E}$ des Lichtes parallel zur z-Achse (kristallographische c-Achse) schwingt, es sich also im π-Licht handelt, wollen wir die Bedingung (4) prüfen:

$\underline{E}||\underline{Z}$:

$\Gamma^*_{\|f>} \cdot \Gamma_z \cdot \Gamma_{\|i>}$		E	R	C_z	RC_z
$\Gamma_3^* \cdot \Gamma_1 \cdot \Gamma_3$	=	1	1	1	1
$\Gamma_3^* \cdot \Gamma_1 \cdot \Gamma_4$	=	1	1	-1	-1
$\Gamma_4^* \cdot \Gamma_1 \cdot \Gamma_3$	=	1	1	-1	-1
$\Gamma_4^* \cdot \Gamma_1 \cdot \Gamma_4$	=	1	1	1	1

(5)

Man sieht also, daß (4) nur für die Übergänge $\Gamma_3 \to \Gamma_3$ und $\Gamma_4 \to \Gamma_4$ für alle Klassen im Falle $\underline{E}||\underline{Z}$ gleichzeitig erfüllt ist. Die gleiche Rechnung für den Fall $\underline{E} \perp \underline{Z}$ liefert dagegen die erlaubten Übergänge $\Gamma_3 \to \Gamma_4$ und $\Gamma_4 \to \Gamma_3$. Als Ergebnis folgt damit

π-Licht: $\Gamma_3 \to \Gamma_3$, $\Gamma_4 \to \Gamma_4$ Übergänge

σ-Licht: $\Gamma_3 \to \Gamma_4$, $\Gamma_4 \to \Gamma_3$ Übergänge

Bei extern angelegten Magnetfeldern in z-Richtung bleiben diese Auswahl-

regeln erhalten. Die entsprechenden Übergänge sind bereits in Abb. (1) eingezeichnet.

Ein paramagnetisches Ion kann sich in einem Kristall in einer Anzahl möglicher Energiezustände befinden. Die Lage dieser Terme hängt von den Eigenschaften des freien Ions, des Kristallfeldes, dem angelegten statischen Magnetfeld sowie von der Größe der Hyperfeinwechselwirkung ab. Eine formale Methode, die tatsächlichen Termlagen mit Hilfe einer möglichst kleinen Anzahl von Parametern zu beschreiben, ist der Spin-Hamilton-Formalismus. Dabei sollen die Energiezustände Eigenwerte E_n eines Hamiltonoperators $\mathcal{H}_s$ sein, der nur auf die Spinzustände $|M\rangle$ des Systems wirkt

$$\mathcal{H}_s|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \qquad \text{mit } n = 1,2,..(2S+1). \tag{6}$$

Die Eigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ sind entwickelbar nach den Basiszuständen $|M_i\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \sum_i a_{ni}|M_i\rangle. \tag{7}$$

Die Kristallfeldzustände ergeben sich sodann aus der Säkulardeterminante

$$||\langle M'|\mathcal{H}_s|M\rangle - E\cdot\delta_{MM'}||\tag{8}$$

Der Spin-Hamiltonoperator kann folgendermaßen beschrieben werden: Im Fall der Er^{3+}-Ionen in YCl_3 ist der uns interessierende Zustand durch $^4S_{3/2}$ charakterisiert. Im Kristallfeld spaltet er in ein kramersentartetes E_1- und E_2-Niveau auf. Der E_2-Zustand liegt ca. 21 cm^{-1} über dem E_1-Term. E_1 kann deshalb für sich allein betrachtet werden mit S=1/2 und durch

$$\mathcal{H}_s = \mu_B \underline{H} \cdot \underline{\underline{g}} \cdot \underline{S} = \mu_B \{H_x g_x S_x + H_y g_y S_y + H_z g_z S_z\} \tag{9}$$

beschrieben werden, wobei S den effektiven Spin bedeutet. (Hyperfeinterme sind vernachlässigt.) Für die einzelnen Komponenten von S gilt

$$\begin{aligned} S_z|M\rangle &= M|M\rangle \\ S_+|M\rangle &= \{S(S+1) - M(M+1)\}^{\frac{1}{2}}|M+1\rangle \\ S_-|M\rangle &= \{S(S+1) - M(M-1)\}^{\frac{1}{2}}|M-1\rangle \\ S_+ &= S_x + iS_y; \quad S_- = S_x - iS_y \end{aligned} \tag{10}$$

Die einzelnen Komponenten des g-Tensors können je nach der Symmetrie des Kristallfeldes zusammengefaßt werden. In unserem Fall des $Er^{3+}:YCl_3$, wo weder axiale noch kubische Symmetrie vorliegt, ist dies jedoch nicht möglich.

Sei Θ der Winkel zwischen dem externen Magnetfeld $\underline{H}$ und der c-Achse des Kristalls (in der kristallographischen a-b-Ebene) ϕ der Winkel zwischen der magnetischen x-Achse und der Projektion von $\underline{H}$ in die magnetische x-y-Ebene, so kann (9) beschrieben werden

$$\mathcal{H}_s = \mu_B \underline{H}(g_z \cos\Theta\, S_z + g_x \sin\Theta \cos\phi\, S_x + g_y \sin\Theta \sin\phi\, S_y) \tag{11}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = \mu_B \underline{H}(&g_z \cos\Theta\, S_z + \tfrac{1}{2} g_x \sin\Theta \cos\phi\, (S_+ + S_-) \\ &- i \cdot \tfrac{1}{2} g_y \sin\Theta \sin\phi\, (S_+ - S_-) \end{aligned} \tag{11a}$$

Für die Matrixelemente $\langle M'|\mathcal{H}_s|M\rangle$ ergibt sich damit für die Fälle $\underline{H} \parallel \underline{c}$ und $\underline{H} \perp \underline{c}$

a. $\underline{H}||\underline{c}$

$$\mathcal{H}'_s = \mu_B \cdot H \cdot g_z \cos\Theta \, S_z$$

M / M'	$\|1/2\rangle$	$\|-1/2\rangle$
$\|1/2\rangle$	$\frac{1}{2}\mu_B H \cdot \cos\Theta \, g_z$	0
$\|-1/2\rangle$	0	$-\frac{1}{2}\mu_B H \cdot \cos\Theta \, g_z$

(12)

b. $\underline{H} \perp \underline{c}$

$$\mathcal{H}''_s = \mu_B \cdot H\{g_x \sin\Theta \cos\phi \cdot \tfrac{1}{2}(S_+ + S_-) - i g_y \sin\Theta \sin\phi \cdot \tfrac{1}{2}(S_+ - S_-)\}$$

M / M'	$\|1/2\rangle$	$\|-1/2\rangle$
$\|1/2\rangle$	0	$\frac{1}{2}\mu_B \cdot H \cdot g_x \sin\Theta \cos\phi - \frac{1}{2}\mu_B \cdot H \cdot g_y \sin\Theta \sin\phi \cdot i$
$\|-1/2\rangle$	$\frac{1}{2}\mu_B \cdot H \cdot g_x \sin\Theta \cos\phi + \frac{1}{2}\mu_B \cdot H \cdot g_y \sin\Theta \sin\phi \cdot i$	0

(13)

Für die Säkulardeterminante folgt damit

$$||\mathrm{Det}|| = \tfrac{1}{2}\mu_B \cdot H\{-(g_z^2 \cos^2\Theta - E^2) - (g_x^2 \sin^2\Theta \cos^2\phi + g_y^2 \sin^2\Theta \sin^2\phi)\}^{\frac{1}{2}} = 0$$

$$\rightarrow E = \pm\tfrac{1}{2}\mu_B \cdot H\{g_z^2 \cos^2\Theta + g_x^2 \sin^2\Theta \cos^2\phi + g_y^2 \sin^2\Theta \sin^2\phi\}^{1/2} \qquad (14)$$

Mit (14) haben wir die Energieaufspaltung des E_1-Niveaus von $Er^{3+}:YCl_3$ als Funktion des externen Magnetfeldes und seiner Richtung erhalten. Diese Berechnung wurde für die Basis $|M\rangle = |\pm 1/2\rangle$ durchgeführt, da E_1 ein effektiver Spin S=1/2 zugeschrieben werden konnte. Die Quantisierungsachse war die c-Achse.

In einem 4f-Element ist jedoch S aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung keine gute Quantenzahl mehr, sondern nur noch der Gesamtdrehimpuls $\underline{J}=\underline{L}+\underline{S}$. Der magnetische Aufspaltungsfaktor g im Spin-Hamiltonoperator entspricht deshalb nicht dem gyromagnetischen Verhältnis ($g_s=2$) des Spins S=1/2, sondern ist ein Tensor, dessen Komponenten sich aus den wirklichen Wellenfunktionen $|a\rangle$ ($\equiv S_z = +1/2$) und $|b\rangle$ ($\equiv S_z = -1/2$) bestimmen lassen.

Sei $|a\rangle$ ein Kramerszustand und $|b\rangle$ der zugehörige zweite Kramerszustand, der Eigenzustand von $\overline{\mathcal{R}}$ (umgekehrte Zeitrichtung) ist. Aufgrund der C_2-Symmetrie der Er^{3+}-Ionen setzt sich der Kramerszustand $|a\rangle$ zusammen aus

$$|a\rangle = \sum_M a^M |M\rangle \qquad \text{mit } M = +3/2, -1/2, \tag{15}$$

so daß wir schreiben können

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \alpha|3/2\rangle + \beta|-1/2\rangle \\ \langle a| &= \overset{*}{\alpha}\langle 3/2| + \overset{*}{\beta}\langle -1/2|, \end{aligned} \tag{16}$$

wobei α,β die Mischungskoeffizienten darstellen.

Für $|b\rangle$ folgt nach dem Kramersschen Satz

$$|b\rangle = \sum_M \overset{*}{a}^M (-1)^{J+M+\Sigma\ell i}\, |-M\rangle \tag{17}$$

$$|b\rangle = \{\overset{*}{\alpha}(-1)^{\frac{3}{2}+\frac{3}{2}}|-3/2\rangle + \overset{*}{\beta}(-1)^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}}|+1/2\rangle\}(-1)^{\Sigma\ell i}, \tag{18}$$

da es sich um einen $^4S_{3/2}$-Zustand handelt mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J=3/2. Die Anzahl der Elektronen in der unabgeschlossenen 4f-Schale

ist ungerade, entsprechend $4f^{11}$, d.h. $\sum_i \ell i$ = ungerade. Damit folgt:

$$|b\rangle = \overset{*}{\alpha}|-3/2\rangle + \overset{*}{\beta}|+1/2\rangle$$

$$\langle b| = \alpha\langle -3/2| + \beta\langle +1/2| \qquad (19)$$

(16) und (19) beschreiben die angeregten Kramerszustände von Er^{3+}:YCl_3. Die Mischungskoeffizienten α,β sind komplexe Zahlen. Wir schreiben sie daher

$$\alpha = \delta \cdot e^{i\phi}; \quad \beta = \gamma \cdot e^{i\psi}. \qquad (20)$$

Zur Beschreibung der Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ müssen deshalb die vier Größen δ, γ, ϕ, ψ bestimmt werden. Wir brauchen also vier Bestimmungsgleichungen:

1. Bestimmungsgleichung:

$$\left.\begin{matrix}\langle a|a\rangle = 1 \\ \langle b|b\rangle = 1\end{matrix}\right\} \rightarrow \alpha\overset{*}{\alpha} + \beta\overset{*}{\beta} = 1 \rightarrow |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \qquad (21)$$

Mit (20) folgt

$$\delta^2 + \gamma^2 = 1 \qquad (22)$$

Die restlichen Bestimmungsgleichungen lassen sich über die Theorie des Zeemaneffektes ermitteln. Der magnetische Störhamiltonoperator ist von der Form

$$\mathcal{H} = -\underline{\mu}\cdot\underline{H} = \mu_B(\underline{L} + 2\underline{S})\underline{H} = \mu_B(\underline{J} + \underline{S})\underline{H}. \qquad (23)$$

Die Hamilton-Matrix lautet

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \langle a|\mathcal{H}|a\rangle & \langle a|\mathcal{H}|b\rangle \\ \langle b|\mathcal{H}|a\rangle & \langle b|\mathcal{H}|b\rangle \end{pmatrix} \tag{24}$$

und ist äquivalent folgendem Ansatz für $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \underline{\underline{H}} \cdot \underline{\underline{g}} \cdot \underline{S}_{eff} \tag{25}$$

mit

$$\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \tag{26}$$

wobei gilt

$$\begin{aligned} g_x &= -\frac{2}{\mu_B} \mathrm{Re}\langle a|\mu_x|b\rangle \\ g_y &= \frac{2}{\mu_B} \mathrm{Im}\langle a|\mu_y|b\rangle \\ g_z &= -\frac{2}{\mu_B}\langle a|\mu_z|a\rangle \end{aligned} \tag{27}$$

2. Bestimmungsgleichung

Es gilt nach (27):

$$g_z = -\frac{2}{\mu_B}\langle a|\mu_z|a\rangle \qquad \text{mit } \mu_z \mathrel{\hat{=}} J_z$$

$$= -\frac{2}{\mu_B}\{(\alpha^*\langle 3/2| + \beta^*\langle -1/2|)\cdot(3/2\cdot\alpha|3/2\rangle - 1/2\cdot\beta|-1/2\rangle)\}$$

$$= -\frac{2}{\mu_B}\{3/2 \cdot \alpha\overset{*}{\alpha} - 1/2 \cdot \beta\overset{*}{\beta}\}$$

$$= -\frac{2}{\mu_B}\{3/2|\alpha|^2 - 1/2|\beta|^2\} .$$

Mit (20) folgt

$$g_z = -\frac{2}{\mu_B}\{3/2\delta^2 - 1/2\gamma^2\} \qquad (28)$$

3. Bestimmungsgleichung

$$g_x = -\frac{2}{\mu_B}\mathrm{Re}\langle a|\mu_x|b\rangle \quad \text{mit } \mu_x \hat{=} J_x = \frac{J_+ + J_-}{2}$$

Entsprechend der Bedeutung der Auf- und Absteigeoperatoren von Seite 16 können wir schreiben

$$J_+|3/2,1/2\rangle = \sqrt{3}|3/2,3/2\rangle$$

$$J_+|3/2,-3/2\rangle = \sqrt{3}|3/2,-1/2\rangle$$

$$J_-|3/2,1/2\rangle = 2|3/2,-1/2\rangle$$

$$J_-|3/2,-3/2\rangle = 0 \qquad (29)$$

Damit gilt

$$J_+|b\rangle = J_+\{\overset{*}{\alpha}|-3/2\rangle + \overset{*}{\beta}|+1/2\rangle\} = \overset{*}{\alpha}\sqrt{3}|-1/2\rangle + \overset{*}{\beta}\sqrt{3}|+3/2\rangle$$

$$J_-|b\rangle = J_-\{\overset{*}{\alpha}|-3/2\rangle + \overset{*}{\beta}|+1/2\rangle\} = \overset{*}{\beta}2|-1/2\rangle$$

$$\rightarrow (J_+ + J_-)|b\rangle = (\overset{*}{\alpha}\sqrt{3} + 2\overset{*}{\beta})|-1/2\rangle + \overset{*}{\beta}\sqrt{3}|+3/2\rangle .$$

Das Matrixelement $1/2\langle a|J_+ + J_-|b\rangle$ ergibt sich nun zu

$$\begin{aligned} 1/2\langle a|J_+ + J_-|b\rangle &= 1/2\{\overset{*}{\alpha}\langle 3/2| + \overset{*}{\beta}\langle -1/2|\}\{(\overset{*}{\alpha}\sqrt{3} + 2\overset{*}{\beta})|-1/2\rangle \\ &\quad + \overset{*}{\beta}\sqrt{3}|+3/2\rangle \\ &= \overset{*}{\alpha}\overset{*}{\beta}\sqrt{3} + \overset{*}{\beta}^2 \\ &= \delta\cdot e^{-i\phi}\cdot\gamma\cdot e^{-i\phi}\sqrt{3} + \gamma^2 e^{-2i\psi} \\ &= \sqrt{3}\cdot\delta\cdot\gamma\cdot e^{-i(\phi+\psi)} + \gamma^2\cdot e^{-2i\psi}. \end{aligned} \tag{30}$$

Damit besteht folgende Relation

$$g_x = -\frac{2}{\mu_B}\{\sqrt{3}\cdot\delta\cdot\gamma\cdot\cos(\phi+\psi) + \gamma^2\cdot\cos(2\psi)\}. \tag{31}$$

4. <u>Bestimmungsgleichung</u>

$$g_y = \frac{2}{\mu_B} I_m\langle a|\mu_y|b\rangle \qquad \text{mit } \mu_y = J_y = -\frac{i}{2}(J_+ - J_-)$$

Analog zur 3. Gleichung gilt hier:

$$\begin{aligned} (J_+ - J_-)|b\rangle &= (\overset{*}{\alpha}\sqrt{3} - 2\overset{*}{\beta})|-1/2\rangle + \overset{*}{\beta}\sqrt{3}|+3/2\rangle \\ \rightarrow -\frac{i}{2}\langle a|J_+ - J_-|b\rangle &= -\frac{i}{2}\{\overset{*}{\alpha}\langle 3/2| + \overset{*}{\beta}\langle -1/2|\}\{(\overset{*}{\alpha}\sqrt{3} - 2\overset{*}{\beta})|-1/2\rangle + \overset{*}{\beta}\sqrt{3}|+3/2\rangle\} \\ &= -i\{\overset{*}{\alpha}\overset{*}{\beta}\sqrt{3} - \overset{*}{\beta}^2\} \\ &= -i\{\delta\cdot e^{-i\phi}\cdot\gamma\cdot e^{-i\psi}\cdot\sqrt{3} - \gamma^2\cdot e^{-2i\psi}\} \\ &= e^{i\cdot 3/2\cdot\pi}\cdot\sqrt{3}\cdot\delta\cdot\gamma\cdot e^{-i(\phi+\psi)} - e^{i\cdot 3/2\cdot\pi}\cdot e^{-2i\psi}\cdot\gamma^2 \\ &= \sqrt{3}\cdot\delta\cdot\gamma\cdot e^{-i(\phi+\psi-3/2\pi)} - \gamma^2\cdot e^{-i(2\psi-3/2\pi)}. \end{aligned} \tag{32}$$

Damit folgt schließlich

$$g_y = \frac{2}{\mu_B}\{\gamma^2 \sin(2\psi - 3/2\pi) - \sqrt{3}\delta\gamma \sin(\phi+\psi-3/2\pi)\}. \qquad (33)$$

Durch Messung der drei Hauptachsen des g-Tensors können somit die Mischungskoeffizienten α und β und damit die Wellenfunktionen der E_1-Zustände der Er^{3+}-Ionen beschrieben werden.

Aufgrund des von RAKESTRAW und DIEKE[11] angegebenen Termschemas und der zugehörigen Klassifizierung sowie aus der Kenntnis der Punktsymmetrie der Er^{3+}-Ionen haben wir damit die Auswahlregeln für die optischen Übergänge, den Spin-Hamilton-Operator und die Energieaufspaltung des E_1-Niveaus im externen Magnetfeld sowie den Zusammenhang zwischen den Zustandswellenfunktionen und den meßbaren Hauptachsen des g-Tensors angegeben.

Im nächsten Abschnitt werden die gleichen Überlegungen für den Rubin angestellt.

3.2.2 $Cr^{3+}:Al_2O_3$

Der Rubin gehört aufgrund seiner Verwendbarkeit als Laserkristall zu den intensivst untersuchten Substanzen innerhalb der Festkörperphysik.

Das Cr^{3+}-Ion hat die Elektronenkonfiguration $3d^3$. Der Grundzustand des freien Ions ist ^4F mit L=3 und S=3/2. Die siebenfache Bahnentartung spaltet im kubischen Kristallfeld in ein $^4A_2$-Bahnsingulett und die $^4T_2$- und $^4T_1$-Triplets auf. Das Fluoreszenzniveau ^2E kommt vom angeregten ^2G-Zustand des

freien Ions. Der $^4A_2$-Zustand spaltet durch das Zusammenwirken des trigonalen Anteils des Kristallfeldes und der kleinen Spin-Bahn-Kopplung in die beiden nahe beieinander liegenden, spinentarteten Kramersdoubletts mit $m_s = \pm 3/2$ und $m_s = \pm 1/2$ auf. Die beiden folgenden ^2E-Terme bei ca. 14 000 cm^{-1} sind ebenfalls Kramersdoubletts und die einzigen fluoreszierenden Terme des Rubins. Der Übergang $2\bar{A}(^2E) \rightarrow {}^4A_2$ ist als R_2-Linie, der $\bar{E}(^2E) \rightarrow {}^4A_2$ als R_1-Linie bekannt. Da bei Heliumtemperaturen nur noch $\bar{E}(^2E)$ merklich besetzt bleibt, ist bei $T < 4.2\ ^oK$ in Fluoreszenz auch nur noch die R_1-Linie zu sehen. Beim Anlegen eines externen, statischen Magnetfeldes wird die Spinentartung des $\bar{E}(^2E)$- sowie die des $^4A_2$-Termes aufgehoben.

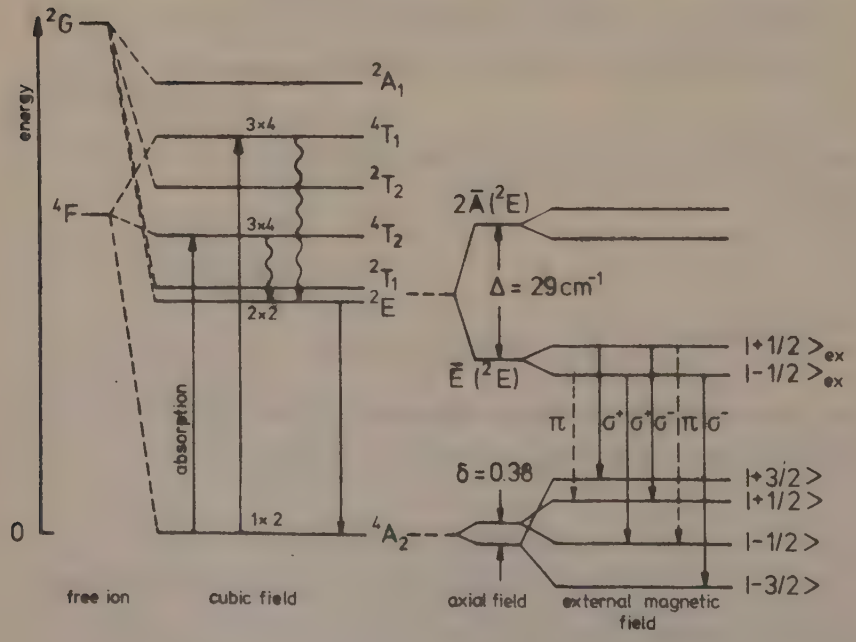


Abb. 2: Termschema von $Cr^{3+}:Al_2O_3$

Die Auswahlregeln für die möglichen optischen Übergänge $\bar{E}(^2E) \rightarrow {}^4A_2$ mit einem externen Magnetfeld parallel zur kristallographischen Achse wurden von SUGANO und TANABE[13] berechnet und sind in Abb. 2 eingezeichnet. Da die π-Übergänge nur schwach sind, sind sie nur gestrichelt angegeben.

Der Spin-Hamilton-Operator für den Quartett-Grundzustand ${}^4A_2$ mit S=3/2 im axialen Kristallfeld lautet (unter Vernachlässigung der Hyperfeinterme)

$$\mathcal{H}_s = -D(S_z^2 - 1/3 \cdot S(S+1)) + 1/2\mu_B \cdot g_{\parallel} H_z S_z + 1/2\mu_B \cdot g_{\perp} \cdot (H_+ S_- + H_- S_+) . \qquad (34)$$

Dabei gilt $g_z \neq g_x = g_y$; $g_z = g_{\parallel}$; $g_x = g_y = g_{\perp}$ mit

$$H_{\pm} = H_x \pm iH_y \qquad \text{und} \qquad S_{\pm} = S_x \pm iS_y .$$

Wählt man die Hauptachsen des g-Tensors ohne Beschränkung der Allgemeinheit so, daß $\underline{H}$ in der z-x-Ebene liegt und mit der z-Achse den Winkel Θ einschließt, so gilt

$$\mathcal{H}_s = -D(S_z^2 - 1/3 \cdot S(S+1)) + 1/2\mu_B \cdot H(g_{\parallel} \cos\Theta \cdot S_z + 1/2 g_{\perp} \sin\Theta \cdot (S_+ + S_-)) \qquad (35)$$

Bei verschwindendem externen Magnetfeld ist $\mathcal{H}_s = -D(S_z^2 - 5/4)$, und die entsprechenden Eigenwerte sind

$$E_{\pm 1/2} = +D$$
$$E_{\pm 3/2} = -D \qquad (36)$$

Die Nullfeldaufspaltung zwischen dem $|\pm 3/2\rangle$ und dem $|\pm 1/2\rangle$-Zustand ist also 2D und im Rubin 0.38 cm^{-1}. Die Matrixelemente $\langle M'|\mathcal{H}_s|M\rangle$ für $\underline{H}\,|\,|\,\underline{c}$ und $\underline{H}\,\perp\,\underline{c}$ sind

a. $\underline{H}\,|\,|\,\underline{c}$

$$\mathcal{H}_s' = -D\{S_z^2 - 1/3\cdot S(S+1)\} + \mu_B\cdot H\cdot g_{\parallel}\cdot\cos\Theta\cdot S_z$$

M' \ M	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	$3/2\mu_B\cdot g_{\parallel} H\cos\Theta - D$	0	0	0
1/2	0	$1/2\mu_B\cdot g_{\parallel} H\cos\Theta + D$	0	0
-1/2	0	0	$-1/2\mu_B\cdot g_{\parallel} H\cos\Theta + D$	0
-3/2	0	0	0	$-3/2\mu_B\cdot g_{\parallel} H\cos\Theta - D$

(37)

b. $\underline{H}\,\perp\,\underline{c}$

$$\mathcal{H}_s'' = 1/2\mu_B\cdot g_{\perp}\cdot(H_+S_- + H_-S_+) = 1/2\mu_B\cdot g_{\perp} H\cdot\sin\Theta\cdot(S_+ + S_-)$$

M' \ M	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}\mu_B\cdot g_{\perp}\cdot H\cdot\sin\Theta$	0	0
1/2	$\frac{\sqrt{3}}{2}\mu_B\cdot g_{\perp}\cdot H\cdot\sin\Theta$	0	$\mu_B\cdot g_{\perp}\cdot H\cdot\sin\Theta$	0
-1/2	0	$\mu_B\cdot g_{\perp}\cdot H\cdot\sin\Theta$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}\mu_B\cdot g_{\perp}\cdot H\cdot\sin\Theta$
-3/2	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}\mu_B\cdot g_{\perp}\cdot H\cdot\sin\Theta$	0

(38)

Für die Säkulardeterminante $\| \langle M' | \mathcal{H} = \mathcal{H}' + \mathcal{H}'' | M \rangle - E\delta_{MM'} \|$ folgt

$$\|\mathrm{Det}\| = 1/2\mu_B H \cdot$$

$$\begin{vmatrix} -D+3\cdot g_\parallel \cdot\cos\Theta - E & \sqrt{3}\cdot g_\perp \cdot\sin\Theta & 0 & 0 \\ \sqrt{3}\cdot g_\perp \cdot\sin\Theta & +D+g_\parallel \cdot\cos\Theta - E & 2\cdot g_\perp \cdot\sin\Theta & 0 \\ 0 & 2\cdot g_\perp \cdot\sin\Theta & +D-g_\parallel \cdot\cos\Theta - E & \sqrt{3}\cdot g_\perp \cdot\sin\Theta \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\cdot g_\perp \cdot\sin\Theta & -D-3g_\parallel \cdot\cos\Theta - E \end{vmatrix} = 0 \quad (39)$$

$$\rightsquigarrow \quad (E^2-1)^2 - 5/2\cdot X^2\cdot E^2 + \frac{9}{16}\cdot X^4 - \frac{X^2(5\cdot g_\parallel^2\cdot\cos^2\Theta - g_\perp^2\sin^2\Theta)}{2g^2} \cdot$$

$$+ \frac{2E\cdot\delta\cdot X^2(g_\perp^2\sin^2\Theta - 2g_\parallel^2\cos^2\Theta)}{E^2} = 0 \quad (40)$$

wobei $X = \frac{g\cdot\mu_B\cdot H}{|D|}$; $\delta = \frac{D}{|D|}$; $g^2 = g_\parallel^2\cos^2\Theta + g_\perp^2\sin^2\Theta$ [43)]

Die Konstanten des Spin-Hamilton-Operators D, $g_\parallel$ und $g_\perp$ sind im Rubin sehr genau bekannt. EPR-Messungen[14)] ergaben $g_\parallel = 1.982 \pm 0.002$, $g_\perp = 1.979 \pm 0.009$, $2D = 0.3824 \pm 0.002\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Aus der Gleichung 4. Grades (40) können nun die Energielagen des $^4A_2$-Grundzustandes als Funktion des externen Magnetfeldes berechnet werden. In dem Fall, daß H parallel zur c-Achse des Kristalls angelegt wird, ergeben sich folgende vier Lösungen:

$$E_1 = -D + 3/2\mu_B\cdot g_\parallel \cdot H_z$$

$$E_2 = +D + 1/2\mu_B\cdot g_\parallel \cdot H_z$$

$$E_3 = +D - 1/2\mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z$$

$$E_4 = -D - 3/2\mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z ; \qquad (41)$$

steht $\underline{H}$ dagegen senkrecht zur c-Achse, gilt

$$E_{1,2} = -1/2\mu_B \cdot g_{\perp} \cdot H_{\perp} \pm \sqrt{\mu_B^2 g_{\perp}^2 H_{\perp}^2 - \mu_B \cdot g_{\perp} H_{\perp} D + D^2}$$

$$E_{3,4} = +1/2\mu_B \cdot g_{\perp} \cdot H_{\perp} \pm \sqrt{\mu_B^2 g_{\perp}^2 H_{\perp}^2 + \mu_B \cdot g_{\perp} H_{\perp} D + D^2} \qquad (42)$$

Der Spin-Hamilton-Operator des angeregten $\bar{E}(^2E)$-Niveaus läßt sich dagegen wieder erheblich einfacher angeben: Da der im Kristallfeld abgespaltene $^2\bar{A}(^2E)$-Zustand ca. 29 cm^{-1} von $\bar{E}$ entfernt liegt, genügt es, $\bar{E}$ allein zu betrachten. Der effektive Spin ist damit S=1/2. Es ergibt sich $\mathcal{H}_s$ zu

$$\mathcal{H}_s = \mu_B \cdot H(g_{\parallel} \cos\Theta \, S_z + g_{\perp} \sin\Theta \, S_x) \ , \qquad (43)$$

wobei wiederum $g_z = g_{\parallel}$, $g_x = g_y = g_{\perp}$. Die Lösung der Säkulardeterminante führt zu

$$E_{1,2} = \pm 1/2\mu_B \, H(g_{\parallel}^2 \cos^2\Theta + g_{\perp}^2 \sin^2\Theta)^{1/2} . \qquad (44a)$$

$g_{\parallel}$ wurde durch EPR-Messungen im angeregten Zustand von GESCHWIND et al. [1] bestimmt und $g_{\perp}$ aus rein optischen Experimenten ermittelt. Es ergaben sich die Werte $g_{\parallel} = 2.445$ und $g_{\perp} \leq 0.06$. Deshalb führt (43) auf

$$E_{1,2} \approx \pm 1/2\mu_B \cdot H \cdot g_{\parallel} \cdot \cos\Theta \qquad (44b)$$

Innerhalb des ^2E-Zustandes sind die beiden Kramersniveaus reine $|+1/2>$ und $|-1/2>$-Zustände.

3.3 Das Spinsystem

Der Spin-Hamilton-Operator, der im vorhergehenden Abschnitt angegeben worden ist, beschreibt den Energiezustand des isolierten paramagnetischen Ions im Kristallfeld und im extern angelegten Magnetfeld. Zur Beschreibung eines Systems von N paramagnetischen Ionen muß zusätzlich die Wechselwirkung der Ionen untereinander berücksichtigt werden:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N} h^j + \sum_{j<k}^{N} h^{j,k} \qquad (45)$$

wobei h^j = Hamiltonoperator des isolierten Ions mit

$$h^j = \mathcal{H}_{\text{Kristallfeld}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$$

und $h^{j,k}$ = Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung zwischen den j-ten und dem k-ten Ion beschreibt. Im Fall $Cr^{3+}:Al_2O_3$ war

$$h^j = \underbrace{\sum_{j=1}^{N} D^j\{S_z^{j2} - 1/2S(S+1)\}}_{\mathcal{H}_K} + \underbrace{\sum_{j=1}^{N} [g_\parallel^j \mu_B \cdot H_z \cdot S_z^j + g_\perp^j \mu_B (H_x S_x^j + H_y S_y^j)\}}_{\mathcal{H}_{Zee}} \qquad (46)$$

Die Spin-Spin-Wechselwirkung setzt sich aus der magnetischen Dipol-Dipol- und der Austauschwechselwirkung zusammen.

$$h^{j,k} = h^{j,k}_{Dipol} + h^{j,k}_{Austausch} \tag{47}$$

Für die einzelnen Anteile kann man schreiben:

$$\mathcal{H}_{Dipol} = \sum_{j<k} h^{j,k}_{Dipol} = \mu_B^2 \cdot g^2 \cdot \sum_{j<k} \left\{ \frac{S_j S_k}{r_{jk}^3} - 3 \cdot \frac{(r_{jk} S_j)(r_{jk} S_K)}{r_{jk}^5} \right\} \tag{48}$$

$$\mathcal{H}_{exc} = \sum_{j<k} h^{jk}_{Austausch} = \sum_{j<k} A_{jk} S_j S_K \tag{49}$$

Wenn das externe Magnetfeld parallel zur c-Achse des Kristalls liegt ($\underline{H} \parallel \underline{c}$), sind die Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_K$ und $\mathcal{H}_{Zee}$ miteinander vertauschbar, d.h. sie besitzen eine gemeinsame Basis von Eigenvektoren. Den Spin-Spin-Wechselwirkungsoperator $\mathcal{H}_{SS} = \mathcal{H}_{Dipol} + \mathcal{H}_{exc}$ kann man, nach VAN VLECK[15], in einen mit $\mathcal{H}_K$ und $\mathcal{H}_{Zee}$ vertauschbaren Anteil $\mathcal{H}_W$ und einen damit nicht vertauschbaren Anteil $\mathcal{H}_{SS'}$ zerlegen. Nach [15,16] gilt

$$\mathcal{H}_W = \sum_{j<k} \{a_{jk} S_z^j S_z^k\} + \sum_{j<k} \{b_{jk} (S_+^j S_-^k + S_-^j S_+^k)\} \tag{50}$$

$$\mathcal{H}_{SS'} = \frac{1}{2} \sum_{j<k} \{c_{jk}^{\pm} (S_{\pm}^j S_z^k + S_z^j S_{\pm}^k)\} + \frac{1}{2} \sum_{j<k} \{d_{jk}^{\pm} \cdot S_{\pm}^j S_{\pm}^k\} \tag{51}$$

wobei die Koeffizienten a_{jk}, b_{jk}, c_{jk}, d_{jk} jeder proportional zu r_{ij}^{-3} sind und einen winkelabhängigen Anteil (Polarwinkel des die einzelnen Ionen verbindenden Vektors $\underline{r}_{jk}$) besitzen. Der mit $\mathcal{H}_{Zee}$ nicht vertauschbare Anteil $\mathcal{H}_{SS'}$ liefert in einem verdünnten paramagnetischen Kristall nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems und kann als Störung betrachtet werden.

Als Ergebnis der Störungsrechnung induziert $\mathcal{H}_{SS}$, Übergänge zwischen den Eigenzuständen des Spinsystems eines isolierten Ions.

Die Teilsysteme $\mathcal{H}_{z_i}$ haben diskrete Energieeigenwerte, die Eigenwerte des Wechselwirkungssystems $\mathcal{H}_{SS}$, dagegen bilden ein quasikontinuierliches Spektrum. Über $\mathcal{H}_{SS}$, ist somit ein Energieaustausch im Zeemansystem zweier getrennter Ionen i,j möglich. Haben dabei je zwei Zeemanniveaus zweier Ionen denselben Energieabstand (0. harmonische Cross-relaxation), so bleibt die magnetische Energie des Gesamtsystems konstant und der Energieaustausch wird so ablaufen, daß die Entropie maximalisiert wird.

4. EXPERIMENTELLE MESSTECHNIK

Die Experimente an $Er^{3+}:YCl_3$ und $Cr^{3+}:Al_2O_3$ wurden mit der gleichen Apparatur durchgeführt. Lediglich in der Wahl des Wellenlängenbereiches des Pumplichtes und der damit verbundenen Auswahl der optischen Filter bestanden Unterschiede. Die folgende Beschreibung des experimentellen Aufbaues gilt demnach gleichermaßen für beide Experimente.

4.1 Optisches Pumpen der Kristalle

Für Messungen des Fluoreszenzlichtes müssen die angeregten Zustände von Er^{3+} in YCl_3 und Cr^{3+} in Al_2O_3 hinreichend hoch besetzt werden. Dies geschieht durch optisches Pumpen mit Hilfe einer Xenon-Hochdrucklampe, aus deren Emissionsspektrum durch Wahl geeigneter Filter ein spezieller Wellenlängenbereich selektiert wird. Xenon-Hochdrucklampen emittieren innerhalb von $4000\ \text{Å} \leq \lambda \leq 7500\ \text{Å}$ mit annähernd konstanter spektraler Leuchtdichte. Ausnahmen bestehen nur im Wellenlängenbereich um 4700 Å, wo einige intensive, ca. 50 Å breite Emissionslinien das Spektrum überlagern. Xe-Lampen bieten sich deshalb als universell verwendbare Lichtquellen an. Lediglich dann, wenn man im nahen UV hohe Leuchtdichten benötigt, eignen sich Quecksilber-Hochdruck-Lampen besser. Von den zur Verfügung stehenden Quellen der Fa. OSRAM wurde die Type XBO 900 W verwendet. Aus deren Kenndaten folgt eine absolute spektrale Leuchtdichte $B_{(\lambda=5200\text{Å})} \approx 0.75\ \frac{W}{cm^2 \cdot nm \cdot sr}$ für den Absorptionsbereich der Erbiumionen in $Er^{3+}:YCl_3$ ($Z \rightarrow {}^2H_{11/2}$) sowie ein $B_{(\lambda=5500\text{Å})} \approx 0.72\ \frac{W}{cm^2 \cdot nm \cdot sr}$ und ein $B_{(\lambda=4000\text{Å})} \approx 0.77\ \frac{W}{cm^2 \cdot nm \cdot sr}$ für

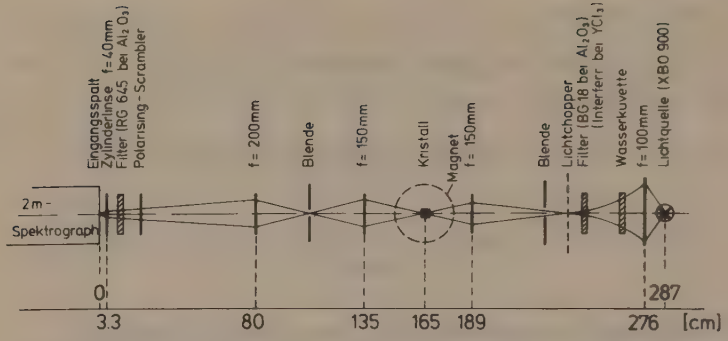
die Absorptionsübergänge $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ und $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ des Cr^{3+} in $Cr^{3+}:Al_2O_3$. Mit der Beziehung $1\mu W = [\lambda] \cdot 5 \cdot 10^8 \frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{Å} \cdot \text{sr}}$ lassen sich die Leuchtdichten umrechnen:

$$Z \rightarrow {}^2H_{11/2} : B = 1.85 \cdot 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{Å} \cdot \text{sr}} \Big/ 5200\ \text{Å}$$

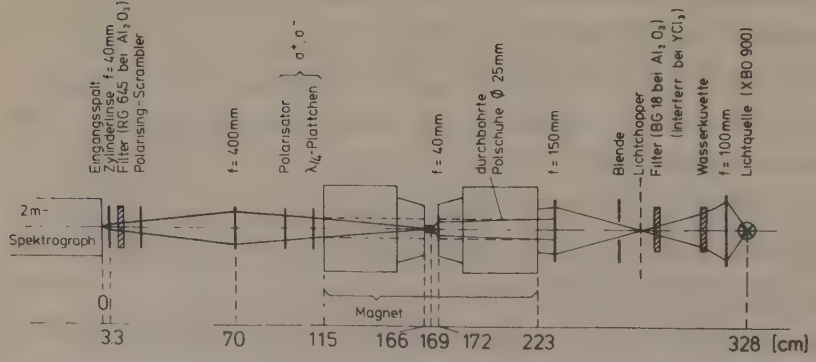
$$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 : B = 1.98 \cdot 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{Å} \cdot \text{sr}} \Big/ 5500\ \text{Å}$$

$$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 : B = 1.54 \cdot 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{Å} \cdot \text{sr}} \Big/ 4000\ \text{Å}$$

Für unsere Experimente ist es wünschenswert, einmal abgesehen von den damit verbundenen Aufheizungseffekten, möglichst viele Photonen an den Ort des Kristalles zu bekommen. Diese Forderung impliziert einen möglichst großen ausgenutzten Raumwinkel. Das würde bedeuten, Linsen mit großem Durchmesser und einen kurzen Strahlengang zu verwenden. Einmal treten jedoch mit zunehmender Linsengröße sphärische Abbildungsfehler immer stärker in Erscheinung, zum anderen ist der minimale Abstand Lichtquelle - Kristall durch die Größe des benutzten Magneten und durch die Notwendigkeit, zwischen Lampe und Magnet Filter und Blenden anzubringen, begrenzt. Eine rechnerische Optimierung des Strahlenganges stößt dabei schnell auf die Grenzen des Gültigkeitsbereiches der geometrischen Optik, so daß es sinnvoll erscheint, die optimale Anordnung experimentell zu ermitteln. Die folgenden beiden Abbildungen zeigen den benutzten Strahlengang, einmal für den Fall, daß die optische Achse der Anordnung senkrecht zum Magnetfeld, zum anderen parallel dazu liegt. Im Fall $\underline{H} \perp$ Opt. Strahlengang muß der Aufbau gegenüber dem Fall $\underline{H} \parallel$ Strahlengang verändert werden, da die Polschuhe des Magneten eine Bohrung von nur Ø 25 mm bei einer Länge von ℓ = 510 mm aufweisen, was einem maximal nutzbaren Öffnungswinkel von nur



Optische Anordnung bei H ⊥ Strahlengang



Optische Anordnung bei H II Strahlengang

Abb. 3

$\Theta = 2.8^{o}$ entspricht. Deshalb wurde der Strahlengang durch den Magneten für das einfallende Pumplicht in etwa parallel gemacht. Da Θ ungefähr ebenso groß wie der Öffnungswinkel des Spektrographen ist, bringt eine ähnliche Linsenanordnung für das Fluoreszenzlicht keine zusätzliche Verbesserung. Weitere Ausführungen zu diesem Teil des Strahlenganges zwischen Kristall und Spektrographen folgen weiter unten.

Durch eine Wasserküvette wird das UR-Licht absorbiert, daß zu einer vermeidbaren Aufheizung des Kristalls führen würde. Dahinter folgen die entsprechenden Filter zur Selektion der Wellenlänge des Absorptionslichtes: Im Fall $Er^{3+}:YCl_3$ liegen die $Z \rightarrow {}^2H_{11/2}$ Pumpübergänge im Bereich 5200 Å $\lesssim \lambda \lesssim$ 5260 Å, während sich der interessierende Fluoreszenzübergang $E_1 \rightarrow Z_6$ bei $\lambda = 5548$ Å befindet. Die Extingtion des benutzten Filters muß also innerhalb von ca. 200 Å hinreichend weit abfallen. Das erreicht man nur mit einem Interferenzfilter, der eine Peak-Wellenlänge von 5200 Å bei einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_H = 100$ Å hat (Fa. BAIRD-ATOMIC, Typ 10-95-5). Versuche, statt des Interferenzfilters einen Monochromator zu benutzen, schlugen fehl, da dieser einen kleinen Öffnungswinkel hat und deshalb die Intensität des Pumplichtes am Ort des Kristalls um eine bis zwei Zehnerpotenzen geringer ist. Im Fall $Cr^{3+}:Al_2O_3$ dagegen liegen die Absorptionsbänder für die Übergänge ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ bei 5500 Å und für ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ bei 4000 Å und der uns interessierende Fluoreszenzübergang bei ca. $\lambda = 6940$ Å. Hier genügt die Benutzung eines normalen Farbglasfilters (Fa. HERAEUS-SCHOTT, Typ BG 18).

Für Messungen der Lebensdauern der Fluoreszenzniveaus muß das Pumplicht an- und abgeschaltet werden. Dazu wird ein mechanischer Lichtchopper benutzt, der sich am Ort der Zwischenabbildung der Lichtquelle befindet. Eine Zwischenabbildung ist notwendig, um die An- und Abschaltzeiten bei

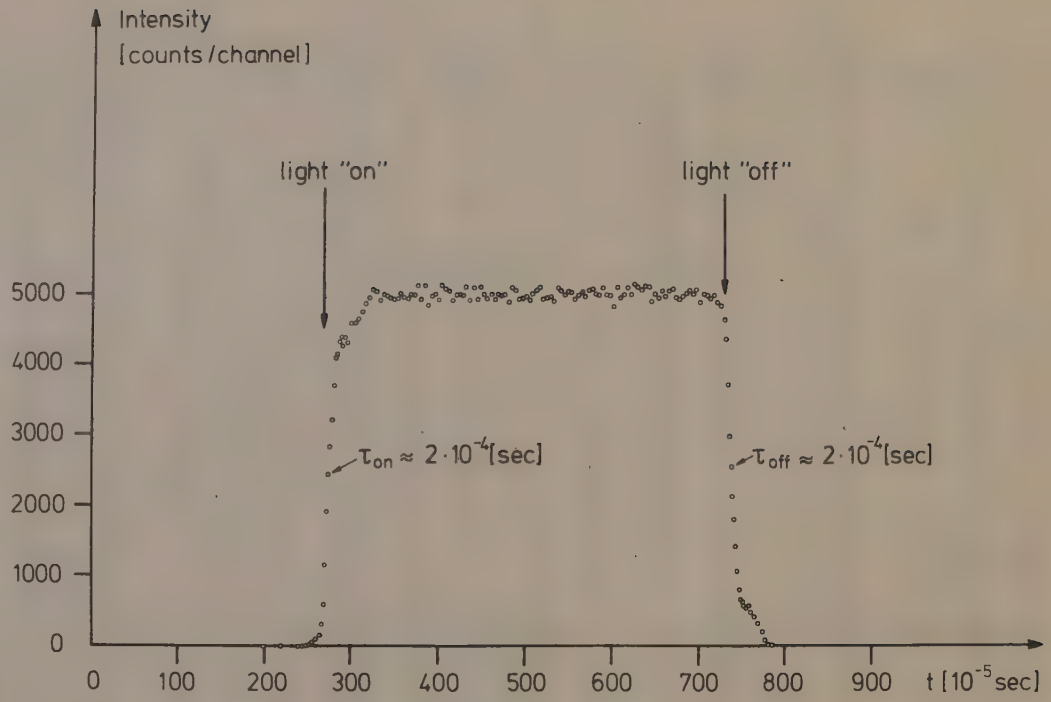


Abb. 4: Intensitätsverlauf des gepulsten Pumplichtes

gegebener Umdrehungsgeschwindigkeit der Chopper-Scheibe möglichst kurz zu machen. Abb. 4 zeigt den Intensitätsverlauf des gechoppten Lichtes als Funktion der Zeit. Der Strahlengang ist für ca. 4 msec geöffnet bzw. geschlossen, während die Schaltzeiten bei ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ sec liegen. Höhere Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibe führen zwar zur Verkürzung der Anstiegs- bzw. Abfallzeiten, gleichzeitig jedoch wird auch die Öffnungs- bzw. Schließdauer kürzer. Um Lebensdauern τ zu bestimmen, muß jedoch der exponentielle Abfall der Emission bis nahe zum (asymptotischen) Endwert gemessen werden. Die Forderungen sowohl nach langen Öffnungs- oder Schließzeiten als auch nach möglichst kurzen Schaltzeiten schließen einander aus. Im Fall des $Er^{3+}:YCl_3$ ergab sich ein τ von $\tau = 1.62$ msec. Dieser Wert ließ sich experimentell gut ermitteln. Für kleinere Lebensdauern muß jedoch entweder eine Chopper-Scheibe mit erheblich größerem Durchmesser d (in unserem Fall betrug $d \approx 6$ cm) oder eine Lichtmodulation mit Hilfe einer Kerrzelle o.ä. benutzt werden.

4.2 Nachweis der Fluoreszenzemission

Das Fluoreszenzlicht der zu untersuchenden Kristalle wird mit Hilfe eines 2m-Czerny-Turner-Spektrographen energetisch zerlegt und die Intensität als Funktion des angelegten statischen Magnetfeldes gemessen. Im Spektrographen befindet sich ein Gitter mit der Abmessung von ca. 10x10 cm in 2m Abstand hinter dem Eintrittsspalt. Aus dieser geometrischen Anordnung ergibt sich ein Öffnungswinkel des Gerätes von $\Theta = 2 \text{ arc tg } \frac{0.05}{2} = 5.7^{\circ}$. Aus Gründen der Energieerhaltung (konstante Leuchtdichte) genügt es deshalb,

nur den gleichen Raumwinkel Θ im Nachweisstrahlengang auszunutzen. Somit entstehen keine außergewöhnlichen Forderungen bezüglich der Linsengröße, wenn man mit einer Zwischenabbildung arbeitet. An deren Ort steht eine Blende zur Verringerung des Streulichtanteils. Im Falle der Anordnung $\underline{H} \parallel$ Strahlengang ist ersichtlich, daß hier die Bohrung durch den Magneten den Öffnungswinkel des Nachweisstrahlenganges beschränkt. Diese optische Anordnung wird also sowohl was die Intensität des Pumplichtes als auch was die Empfindlichkeit des Nachweises anbelangt, merklich schlechter sein als im Fall $\underline{H} \perp$ Strahlengang. Bei Benutzung des Interferenzfilters zwischen Lampe und Kristall ist ein weiteres Filter direkt vor dem Spektrographen entbehrlich, da hier nur sehr schmalbandig in den Kristall eingestrahlt wird. Bei den Rubin-Messungen dagegen, bei denen das Farbglasfilter das Lampenspektrum nur nach höheren Wellenlängen hin abschneidet, muß man durch ein zweites Rotglasfilter (RG 645) unmittelbar vor dem Spektrographen dafür sorgen, daß dieser nicht UV-Licht von $\lambda \approx 3500$ Å in seiner 2. Ordnung bei einer eingestellten Wellenlänge $\lambda \approx 7000$ Å registriert. Es hat sich weiter als zweckmäßig erwiesen, direkt vor dem Eintrittsspalt des Spektrographen (in ca. 3 cm Abstand) eine Zylinderlinse aufzustellen, was zu einer Intensitätszunahme um ca. den Faktor 2 führte. Der Zweck dieser Zylinderlinse ist nicht unmittelbar einzusehen. Aus rein geometrisch-optischen Gründen gibt es keine Rechtfertigung für deren Gebrauch. Durch den einige µ breiten Eintrittsspalt des Spektrographen treten jedoch Beugungserscheinungen auf, zum anderen ist der Strahlengang durch eine Reihe von Linsenfehlern beeinflußt. Die Rolle der Zylinderlinse auf die Abbildungsbedingung ist deshalb nur sehr schwer kalkulierbar. Ihren Einsatz verdankt sie deshalb ausschließlich dem experimentellen Befund.

Der 2m-Spektrograph arbeitet mit einem Gitter mit 1200 Strichen pro mm,

einer Dispersion von 4.2 Å/mm und einem Blaze-Winkel für 5000 Å. Die efficiency des Spektrographen für verschiedene Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes ist unterschiedlich: für die Polarisationsrichtung senkrecht zu den Gitterfurchen ist die Intensität höher als für die dazu senkrechte Richtung. Der Unterschied beträgt bis zu 30%. Bei Untersuchungen der Polarisation des Fluoreszenzlichtes muß man deshalb dafür sorgen, daß das Licht stets in der gleichen Ebene relativ zum Gitter schwingt, oder aber, daß es möglichst unpolarisiert in den Spektrographen eintritt. Deshalb steht vor dem Eintrittsspalt noch ein "Polarizing Scrambler", d.i. ein Depolarisator, der aus einzelnen, unterschiedlich angeordneten Quarzstückchen besteht, die jedes die Polarisationsrichtung des Lichtes unterschiedlich drehen. Das Fluoreszenzlicht wird somit unabhängig von seiner Polarisationsrichtung stets gleich empfindlich registriert.

Die Intensität des nach Wellenlängen zerlegten Lichtes wird mit Hilfe eines Photomultipliers gemessen. Für alle Messungen bietet sich die Type EMI S20 an. Die Quantenausbeute beträgt bei λ = 5548 Å (Er^{3+}:YCl_3) ca. 11.5% und bei λ = 6934 Å (Cr^{3+}:Al_2O_3) ca. 3.3%. Zur weiteren Verarbeitung des Multipliersignals ergeben sich nun mehrere Möglichkeiten:

a. DC-Verstärkung des Multiplieranodenstromes (mit Hilfe eines Pico-Ampèremeters) und Registrierung mit einem konventionellen Kompensationsschreiber;

b. Modulation des Lichtes oder besser des Magnetfeldes oder der Mikrowelle und nachfolgende schmalbandige AC-Verstärkung mit phasenempfindlicher Gleichrichtung und einem Tiefpaß (Lock-In);

c. DC-Verstärkung des Multiplierstromes (Licht, Magnetfeld und Mikrowelle unmoduliert) und nachfolgende Analog-Digital-Umwandlung mit Hilfe eines Voltage-Frequency-Converters. Die dem Multiplierstrom proportionale Zählrate wird in einem nachgeschalteten Vielkanalanalysator (MCA) gespeichert;

d. AC-Verstärkung der einzelnen Multiplierpulse, energetische Diskriminierung dieser Pulse und Einzählen in den MCA.

Es gilt nun abzuschätzen, welche dieser vier verschiedenen Meßmethoden das beste Signal-Rausch-Verhältnis liefert. Der Multiplierstrom J(t) schwankt aufgrund statistischer Rauschquellen um den Mittelwert $\bar{J}$. Der im Zeitmittel registrierte Strom- bzw. Spannungswert wird deshalb um $\pm\sqrt{\overline{i(t)^2}}$ verbreitert sein, wenn i(t) den statistisch schwankenden Anteil von J(t) darstellt:

$$J(t) = \bar{J} \pm i(t) \tag{52}$$

$\sqrt{\overline{i(t)^2}}$ ist der mittlere Rauschstrom, $\overline{i(t)^2}$ ist eine Funktion der Frequenz ω und des beobachteten Frequenzintervalles

$$\overline{i(t)^2} = \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} g(\omega)d\omega. \tag{53}$$

Der DC-Verstärker zusammen mit dem Schreiber, Methode a., läßt nur die Maßnahme zu, durch einen Tiefpaß (Vergrößerung der Zeitkonstanten τ) den Wertebereich für ω nach hohen Frequenzen hin abzuschneiden, was zu einer Verkleinerung des mittleren Rauschstromquadrates führt. Die Grenzfrequenz des Tiefpasses ist nach unten hin jedoch durch die Zeit bestimmt, in der

eine Emissionslinie mit Hilfe des Spektrographen oder in der als Funktion des veränderlichen externen Magnetfeldes die paramagnetische Resonanzlinie überfahren wird. Hier muß man, um eine Verfälschung der Linienform zu vermeiden, dafür Sorge tragen, daß auch noch höhere Fourier-Komponenten von J(t) durch den Tiefpaßfilter kommen. Das begrenzt die Zeitkonstante τ auf Werte in der Größenordnung von $\tau \lesssim 1$ sec. Optische Messungen werden jedoch in hohem Maße von niederfrequenten Instabilitäten beeinflußt, und gerade diese sind mit Methode a. nur begrenzt zu eliminieren ($\tau \leq 1$ sec).

Zum Fall b.: Da das Signal langsam abtastbar ist und von einem Parameter (z.B. dem statischen Magnetfeld) abhängt, den man modulieren kann, bietet sich an, das Signal schmalbandig mit der Modulationsfrequenz zu verstärken (AC). Das bedeutet eine Einengung der registrierten Bandbreite $d\omega$. Dieses Frequenzspektrum wird durch einen auf die Modulationsfrequenz synchronisierten Detektor (phasenempfindlicher Gleichrichter) in ein DC-Signal mit ungefähr derselben Bandbreite $d\omega$ konvertiert. Ein nachgeschalteter Tiefpaßfilter eliminiert höhere Frequenzanteile, so daß der Detektorausgang eine DC-Spannung liefert, die proportional der (phasenrichtigen) Grundwelle des modulierten Signals ist (Lock-In). Der Tiefpaß besitzt eine Zeitkonstante τ, was zur Folge hat, daß das Signal so langsam abgetastet werden muß, daß Gleichspannungsänderungen in Zeiten groß gegen τ erfolgen, wie auch im Fall a. Gegenüber a. hat man hier jedoch den zusätzlichen Vorteil, daß das Multipliersignal primär nur schmalbandig verstärkt wird, bis zu einer Resonanzgüte Q=100. Das engt das Rauschspektrum, das das Gleichrichtersystem sieht, empfindlich ein. Der Lock-In-Nachweis ist deshalb dem normalen DC-Nachweis weit überlegen.

Im Fall c. wird das DC-Multipliersignal in eine Pulsfolge, deren Frequenz proportional der Höhe der Spannung ist, umgesetzt. Hierbei kann die gleiche Zeitkonstante $\tau \lesssim 1$ sec für den DC-Verstärker benutzt werden, wie im Fall a. Sieht man einmal vom Eigenrausch des Voltage-Frequency-Converters ab, hat man bei einem einmaligen Sweep über den Vielkanalanalysator das gleiche Signal-Rausch-Verhältnis S/R wie im einfachen Fall a. Da unsere Messung jedoch im Prinzip beliebig oft wiederholbar ist, läßt sich S/R dadurch verbessern, daß die Messung m-mal wiederholt wird. Die Verbesserung ist wie folgt zu verstehen: Das Gesamtsignal U(t) setzt sich aus dem lichtintensitätsproportionalen Anteil $U_s(t)$ und dem Rauschanteil $U_r(t)$ zusammen: $U(t) = U_s(t) + U_r(t)$. Jeder Kanal des MCA ist eine bestimmte Meßzeit τ lang geöffnet. U(t) zum Zeitpunkt t_o beträgt damit: $U(t_o,\tau) = U_s(t_o) + U_r(t_o)$. Das Signal wiederholt sich nach der Zeit T (Sweep-Zeit). Es ergibt sich nach m Messungen für $\overline{U}$: $\overline{U} = U_s(t_o + mT) + \sqrt{\overline{U_r^2(t_o + mT)}}$ oder $\overline{U} = m \cdot U_s(t_o,\tau) + \sqrt{m} \cdot \sqrt{\overline{U_r^2(\tau)}}$, d.h. der Mittelwert des Signals wächst direkt proportional zur Anzahl m der Messungen, der Rausch jedoch nur proportional zu $\sqrt{m}$. Damit ergibt sich $\overline{S/R} = \sqrt{m} \cdot S/R$. Durch Vergrößerung des Zeitfensters τ (also der Öffnungszeit eines Zählers im Vielkanalanalysator) wird die Empfindlichkeit gesteigert, gleichzeitig jedoch die Auflösung verschlechtert. Es gilt also, bei vorgegebener Sweepzeit die Anzahl der Kanäle und damit die Öffnungszeit eines einzelnen Kanals so vorzuwählen, daß die Resonanzkurve hinreichend aufgelöst erscheint. Wenn die EPR-Kurve innerhalb von 20 - 30 Kanälen erscheint, dürfte hier das Optimum gefunden sein.

Als letztes sei Methode d. erläutert: Die Multiplierpulse werden mit einem sehr schnellen AC-Amplifier verstärkt und sodann nachfolgend ihrer Höhe nach diskriminiert. Damit hat man die zusätzliche Möglichkeit geschaffen, die niederenergetischen Multiplierrauschpulse von den single-photon-Pulsen

zu trennen. Die Einheitspulse des Diskriminators werden nun wieder in einem Vielkanalanalysator aufsummiert, der auf den externen Magnetfeldsweep synchronisiert ist. Der Meßvorgang ist hier wiederum beliebig oft wiederholbar.

Die Methoden c. und d. sind im Prinzip die gleichen, nur besitzt d. zusätzlich die Möglichkeit der Impulshöhendiskriminierung. Es bleibt also übrig, die beiden besten Meßverfahren b. und d. miteinander zu vergleichen. Jede Methode hat ihre eigenen Vorteile: Mit dem MCA ist die Messung beliebig oft wiederholbar, das Signal-Rausch-Verhältnis wird mit der Wurzel der Anzahl der Messungen besser, also im Endeffekt asymptotisch beliebig gut. Die Lock-In-Methode liefert von vornherein aufgrund des schmalen selektierten Frequenzbandes ein besseres S/R, die Zeitkonstante τ ist jedoch nicht beliebig groß zu machen. Rein apparativ bedingt, kann diese bis auf $\tau = 200$ sec gesteigert werden. Die Resonanz dürfte dann jedoch in höchstens 1/2 Std. durchfahren werden, ein einzelner Magnetfeldsweep würde sodann ca. 1 bis 2 Std. dauern. Während dieser Zeit würden sich jedoch alle Langzeitschwankungen der Apparatur unmittelbar im Spektrum niederschlagen. Praktisch arbeitet man deshalb mit $\tau_{max} \leq 10$ sec. In der Vielkanalmethode dagegen wird ein Sweep so kurz wie möglich und nur durch die Zeitkonstante der Regelelektronik für das Magnetfeld nach unten hin begrenzt sein. Langzeitschwankungen werden so mit endlicher Wahrscheinlichkeit ausgemittelt. Welcher dieser beiden Methoden der Vorzug zu geben ist, kann eigentlich nur nach genauer Kenntnis der Spektraldichtefunktion $g(\omega)$ entschieden werden.

Im Gegensatz zur EPR-Meßtechnik, bei der das Rauschspektrum bekannt und einigermaßen übersehbar ist, ist es in unserem Fall extrem vielfältig: Neben dem reinen Apparaterauschen schwankt die Emission der Lichtquelle

sowohl kurzzeitig als auch über lange Zeitintervalle; die Temperatur des Kristalles driftet langzeitig und wird immer wieder nachjustiert, das Dewar und damit der Kristall vibriert aufgrund von Turbulenzen der flüssigen Luft, das flüssige Helium siedet und variiert somit die Lichttransmission, die Mikrowellenresonanzfrequenz driftet und der Spektrograph wandert ebenfalls. Neben den vielen hochfrequenten Rauschanteilen gibt es also eine ganze Reihe sehr niederfrequenter Anteile. Die average-Methode mit Hilfe des MCA mittelt diese letzteren, jedenfalls zum Teil, wieder aus.

Es sei zum Schluß noch darauf hingewiesen, daß das als statistisch angenommene Multiplierrauschen in Wirklichkeit effektmoduliert ist, d.h. das Rauschen ändert sich proportional zur einfallenden Lichtintensität. Wird deshalb der physikalische Meßeffekt beim Lock-In moduliert, wird damit auch der Rausch moduliert und deshalb ebenfalls selektiv verstärkt; das Signal-Rausch-Verhältnis nimmt dadurch ab.

Ein Versuch, das Lock-In zu benutzen und sodann den Vielkanal nachzuschalten, brachte keine Verbesserung gegenüber der Verwendung des MCA allein. Es kann deshalb festgestellt werden, daß bei meiner speziellen Versuchsanordnung und dem dadurch gegebenen Rauschspektrum das Photon-counting mit nachfolgendem Aufsummieren in einem Vielkanalanalysator sich als die beste Methode erwiesen hat. Es konnten damit Intensitätsänderungen des Fluoreszenzlichtes von $\delta J = 0.05\%$ noch eindeutig nachgewiesen werden (die Meßzeit betrug dabei ca. 15 Stunden).

Es sei nun kurz die Nachweiselektronik skizziert: Ein EMI Multiplier (MP) wird mit einem Peltierelement auf ca. $-20\ ^{o}C$ gekühlt. Damit geht sein Rausch von ca. $10^3 - 10^4$ counts/sec auf etwa 10 c/s herunter. Ein weiteres

Erniedrigen der Temperatur ist ungünstig, da die thermische Emission von Elektronen aus der Multiplier-Kathode bereits bei ca. 0 °C weitgehend verhindert wird, eine tiefere Temperatur als -20 °C jedoch die Quantenausbeute verringert. Die optimale Arbeitstemperatur liegt also bei -20 °C. Diese variiert jedoch für verschiedene Kathodentypen und muß stets experimentell bestimmt werden.

Der S20 MP hat einen Verstärkungsfaktor von 10^7. Das ergibt einen Ladungspuls Q/Puls $\approx 10^{-12}$ As, wenn ein Photon ein Elektron aus der Kathode ausgelöst hat. An 50Ω sind die Pulse ca. 20 nsec breit und haben eine mittlere Höhe von $\bar{U} \approx 4$ mV. Mit Hilfe eines schnellen Oszillographen können diese Spannungspulse gemessen werden. Sie variieren in ihrer Höhe zwischen ca. 1 mV und 40 mV. Der Diskriminator hat eine Spannungsschwelle, die von 50 mV aufwärts geschoben werden kann. Das bedeutet, daß die Pulse mindestens um den Faktor 50 verstärkt wurden. Aufgrund der kurzen Pulsdauer von $\tau \leq 20$ ns treten hohe Fourier-Komponenten im Frequenzspektrum auf. Der benutzte Cronnetics Verstärker hat eine obere Grenzfrequenz von 250 MHz und mit ihm erreicht man den geforderten Verstärkungsfaktor. Ein Arbeiten an höheren Widerständen, z.B. R = 1 KΩ, würde die Multiplierpulse von vornherein um den Faktor 20 vergrößern, so daß ein relativ anspruchsloser Verstärker nachgeschaltet werden könnte. Gleichzeitig würden die MP-Pulse jedoch um den gleichen Faktor länger werden, was wir uns, wie weiter unten gezeigt werden wird, zumindest im Fall der Rubin-Messungen nicht leisten können.

Die Diskriminatorschwelle wird nun so eingestellt, daß die niederenergetischen Rauschpulse möglichst von den höherenergetischen Photonen-korrelierten Pulsen abgeschnitten werden. Bei manchen Multipliern (z.B. RCA, Typ

31000E) kann man anhand des Impulshöhenspektrums diese Schwelle sehr leicht sehen. Beim EMI S20 ist dies so einfach nicht möglich. Hier muß tatsächlich durch Messen einmal mit Licht und zum anderen in Dunkelheit die Diskriminatorschwelle so eingestellt werden, daß das Verhältnis S = Anzahl der Counts mit Licht pro Zeit /R = Anzahl der Counts ohne Licht pro Zeit optimal wird. Bei diesen Messungen stellen der Verstärkungsfaktor des Amplifiers sowie die Multipliersspannung (in gewissen Grenzen) zwei freie Parameter dar. Bei MP's mit einstellbarer erster Fokussierungsdynode ist diese ein dritter Parameter. Bei meinen Messungen wurden S/R-Verhältnisse von ca. 10^2 bis 10^3 erreicht.

Der Diskriminator liefert Einheitspulse variabel einstellbarer Länge, die nun dem Vielkanalanalysator angeboten werden. Dieser läuft in der "multi-scaling-mode" und wird intern oder extern synchron zum externen Magnetfeldsweep durchgeschaltet. Die Verwendung eines linearen Gates und der Betrieb des MCA in Impulshöhenanalyse stößt auf Schwierigkeiten, da bei optischen Messungen die Zählraten meistens zu hoch sind, als daß sie der ADC noch verarbeiten könnte.

Welche maximalen Zählraten sind mit dieser Meßmethode verarbeitbar?

Der MCA (hier LABEN, Typ Spectroscope Modular 8000) kann Pulse, die äquidistant aufeinander folgen, mit einer maximalen Folgefrequenz von 5 MHz noch auflösen. Für die Aufsummierung statistisch folgender Pulse bedeutet dies eine maximale mittlere Zählrate von $5 \cdot 10^5$ c/s. Die Diskriminatorpulse dürfen deshalb höchstens 200 nsec lang sein, besser ca. 50 nsec. Das bedeutet aber, daß der Multiplier nur an 50Ω oder 100Ω arbeiten darf. Diese maximal mögliche mittlere Zählrate von $5 \cdot 10^5$ c/s wird bei den Rubin-

Messungen durchaus erreicht. Wenn der optische Strahlengang gut justiert ist, muß der Spektrographenspalt sogar bis auf ca. 10µ geschlossen werden, um die Lichtintensität und damit die Zählrate unterhalb dieser Grenze zu halten. Um die entsprechenden Zeeman-Komponenten aufzulösen, könnte der Spalt dagegen doppelt so weit geöffnet sein. Im Fall des $Er^{3+}:YCl_3$ beträgt die mittlere Zählrate dagegen jedoch nur ca. 10^4 c/s. Ein Vergleich der Zählrate bei AC- mit dem Anodenstrom bei DC-Messungen ist in folgender Tab. durchgeführt. Für einen EMI Multiplier mit S20 Kathode, der bei einer Spannung betrieben wird, die seinem besten Signal-Rausch-Verhältnis entspricht (ca. 1000 V) und der auf ca. -20 °C gekühlt ist, gilt in etwa die Relation $I_A[A] \approx 6 \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{counts}}{\text{sec}}\right]$.

DC-Messung	Photonencounting	
$I_A[A]$	$Z\left[\frac{\text{counts}}{\text{sec}}\right]$	
10^{-10}	60	
10^{-8}	$6 \cdot 10^3$	Rausch: ≈ 10 c/s
10^{-6}	$6 \cdot 10^5$	
.	.	
.	.	
.	.	

Multiplierströme bei optischen Messungen liegen häufig im Bereich von $I_A = 10^{-6}[A]$ bis $I_A = 10^{-10}[A]$, und man sieht daraus, daß die Zählrate bei der Photoncounting-Meßmethode in dem weiten Bereich von 10^2 bis 10^6 c/s liegt. Deshalb sollte stets eine extrem schnelle Elektronik benutzt werden, wenn die Empfindlichkeit des Nachweises voll ausgenutzt werden soll.

Schließlich werden die diskriminierten Multiplierpulse in dem Vielkanal abgespeichert. Die Öffnungszeit der einzelnen Kanäle wird dabei durch eine geeignete Elektronik auf den langsamen Magnetfeldsweep synchronisiert. Je nach verwendetem Magnetsteuergerät wird diese Synchronisation dabei etwas anders realisiert werden. Die Beschreibung meines Systems wäre daher zu speziell. Der Speicherinhalt des MCA wurde nach Ende einer Messung einmal über einen Lochstreifenstanzer zur eventuellen Weiterverarbeitung in einem Rechner ausgegeben, zum anderen gleichzeitig über einen Analogausgang mit Hilfe eines konventionellen x-y- Schreibers aufgezeichnet. Es hat sich gezeigt, daß es in den meisten Fällen ausreichte, die Signale auf dem Schreiber zur weiteren Auswertung heranzuziehen.

4.3 Externes statisches Magnetfeld

Das externe statische Magnetfeld wurde mit einem VARIAN 12" Magneten erzeugt. Das power supply des Magneten wurde über eine ortsfest an einem Polschuh befestigte Hall-Sonde gesteuert. Der Sweep war ebenfalls feldgesteuert und hatte beim Suchen der Resonanzen einen Hub von 2.5 kOe. Die Sweepzeit betrug ca. 2.5 min. Die Stärke des Magnetfeldes sowie dessen Homogenität wurden mit einer Protonenresonanzsonde geeicht. Es stellte sich heraus, daß das Feld besser als 1% mit der Anzeige des Steuergeräts übereinstimmte und die Homogenität besser als 1.4% über eine Polschuhfläche mit einem Radius von 6 cm konzentrisch zur Mittelachse war. Mit dem durch das Heliumdewar bedingten Polschuhgap konnte ein H_{max} von H_{max} = 14 kOe erreicht werden. Die Temperaturabhängigkeit der Hallsonde stellte

den größten Fehler bei der Feldsteuerung dar. Durch Erwärmung mit der Hand (d.i. $\Delta T \approx 10^{o}$) entstand eine Feldänderung von ca. 0.3%. Mit diesem maximalen Fehler muß bei der Bestimmung der Resonanzfeldstärken gerechnet werden.

4.4 Hochfrequenz-Feld

Das die EPR-Übergänge induzierende Hochfrequenzfeld muß senkrecht zum statischen Magnetfeld liegen. Gleichzeitig muß der Kristall optisch gepumpt sowie seine Fluoreszenzemission nachgewiesen werden können. Der Mikrowellenhohlraumresonator ist deshalb optisch transparent. Es gibt hier mehrere Realisierungsmöglichkeiten: Entweder man baut den gesamten Resonator aus Quarzglas und verspiegelt die Innenseite unter Aussparung von Schlitzen oder aber man baut einen konventionellen Metallresonator und schlitzt dessen Wände. Da unsere Meßtemperaturen unterhalb 4.2 ^{o}K liegen, ist ein möglichst ungestörter Heliumdurchfluß wünschenswert. Deshalb wurde die zweite Methode gewählt.

Für die Wahl der Klystronfrequenz gibt es zwei, einander ausschließende Forderungen: Einmal soll $\nu_{Klystron}$ möglichst groß sein, da die Zeeman-Niveaus damit energetisch weiter entfernt liegen und deshalb mit Hilfe des Spektrographen leichter aufgelöst werden können. Hierbei ist die Auflösung in der Regel nicht durch die Dispersion (4.1 Å/mm) des Spektrographen, sondern vielmehr durch die Linienbreite der Kristallfeldniveaus begrenzt. Im Falle von $Er^{3+}:YCl_3$ sind die Zeemankomponenten erst bei einem $H_{ex} \gtrsim 15$ kOe

hinreichend gut getrennt. Da jedoch die Besetzung der unterschiedlichen (zeemanaufgespalteten) Terme bei induziertem EPR-Übergang entweder größer oder kleiner wird und als Folge davon die Fluoreszenzemission eines Zeeman-Niveaus intensiver und die des anderen schwächer wird, ist eine hinreichend gute Trennung der verschiedenen Übergänge unbedingt erforderlich. Lediglich in den Fällen, in denen die einzelnen Fluoreszenzübergänge aufgrund ihrer unterschiedlichen Polarisation zusätzlich separiert werden können, verliert diese Forderung an Wichtigkeit. Es wird jedoch später gezeigt werden, daß die einzelnen optischen Übergänge sowohl bei $Cr^{3+}:Al_2O_3$ wie auch bei $Er^{3+}:YCl_3$ nur äußerst unvollkommen polarisiert sind. Diese meßtechnisch bedingte Forderung nach hinreichend guter energetischer Separation der Zeeman-Niveaus steigert die Empfindlichkeit des Nachweises auch noch dadurch, daß ein größerer Energiegap der Zeeman-Niveaus einen größeren Besetzungszahlunterschied hervorruft, was für den Fall der Mikrowellensättigung ebenfalls eine Zunahme der Intensitätsänderung bewirkt. Dieser Gesichtspunkt ist jedoch nicht allzu entscheidend, da ein höherer Besetzungszahlunterschied auch durch Absenken der Temperatur erreicht wird und dabei zudem gleichzeitig die Spin-Gitter-Relaxationsprozesse abnehmen. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Messung von der Übergangswahrscheinlichkeit der Relaxationsprozesse ist dominierend.

Eine hohe Mikrowellenfrequenz bedeutet jedoch, daß die Dimensionen der Mikrowellenbauteile, speziell des Hohlraumresonators sehr klein werden. Das ruft Schwierigkeiten bei der Einkopplung des Hochfrequenzfeldes in den Resonator hervor, da die entsprechenden Anordnungen immer empfindlicher gegenüber Abweichungen vom idealen Ort werden und von der Größe des Koppelstiftes abhängen. Entscheidender jedoch fällt die Verkleinerung des Hohlraumresonators ins Gewicht. Die zu untersuchenden Kristalle können nicht

beliebig klein gemacht werden. Geringere Probendimensionen als ca. 0.5x0.5x0.5 mm bedingen erheblich größere Schwierigkeiten beim Präparieren, der Orientierung sowie der definierten Befestigung im Resonator. Gleichzeitig nimmt zudem die Fluoreszenzemission der (optisch dünnen) Probe ab. Der Resonator hat seinen Sinn darin, durch Resonanzüberhöhung die magnetische Feldstärke der Mikrowelle am Ort des Kristalls zu erhöhen. Eine hohe Güte Q bedingt eine große magnetische Feldstärke. Die Empfindlichkeit des Nachweises hängt außer von Q auch vom Füllfaktor η ab. Um η zu optimieren, muß der Kristall an Orten maximaler magnetischer Feldstärke installiert werden. Je größer der Resonator ist (und damit je kleiner die MW-Frequenz), umso einfacher wird es sein, diese Bedingung zu erfüllen. Bei endlichen Probendimensionen wird die Wellenlänge der Mikrowelle deshalb nach unten hin begrenzt sein.

Ein EPR-System, das mit ν = 48 GHz arbeitet, dürfte für diese Experimente optimal sein. Leider stand nur eine Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung, die im K-Band bei 24 GHz arbeitet. Jedoch erwies sich auch diese Frequenz als akzeptabel. Das Mikrowellensystem wurde wie folgt aufgebaut:

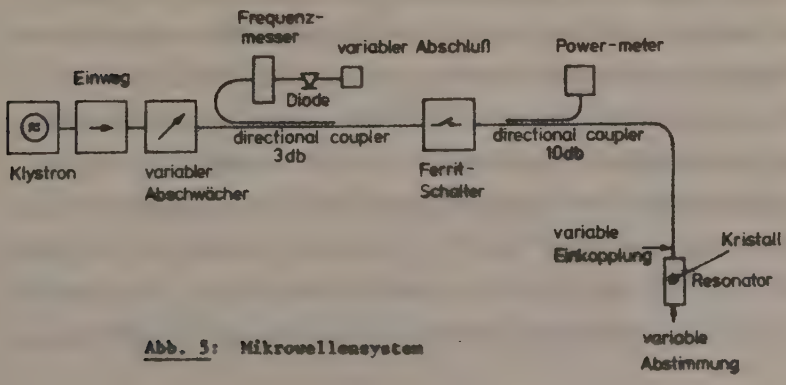


Abb. 3: Mikrowellensystem

Der Resonator wurde im Institut hergestellt. Er arbeitet in der TE 011-mode. Diese Schwingungsform ist sehr günstig. Einmal kann man damit relativ hohe Leerlaufgüten Q_o erzielen, zum anderen kann aufgrund der verhältnismäßig großen Dimensionen (Durchmesser des Resonators D = 16.58 mm) die Probe am Ort höchster Feldstärke, in der Achse des Zylinders, auf einen Teflonhalter (kleines ε) relativ einfach befestigt werden.

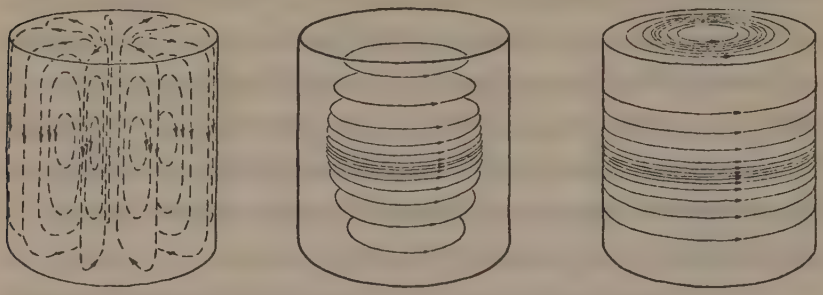


Abb. 6:
Verteilung von magnetischen und elektrischen Feldlinien sowie des Stromes I in einem zylindrischen TE 011-Resonator.

Das wichtigste Kriterium dieser Schwingungsform ist jedoch, daß einmal der Boden des Resonators (s. Abb. 6) keinen elektrischen Kontakt zu seinen Wänden haben muß und dieser deshalb sehr leicht durch Variation seiner Länge L abgestimmt werden kann. Schlitze können nur so angebracht werden, daß sie die Wandströme nicht stören. Im TE 011-Fall heißt das, daß sie überall radial in der Zylinderwand möglich sind. Im vorliegenden Fall hatten diese eine Breite von d = 1.5 mm, erstreckten sich über einen Winkel von ca. 90° und lagen sich auf der Resonatorwand gegenüber. Eine Maßskizze ist im Anhang dieser Arbeit zu finden. Der vertikale optische Öffnungs-

winkel ergibt sich danach zu $tg\Theta = \frac{1.5}{8.29} \rightarrow \Theta \approx 10^{o}$ und ist damit relativ groß. (Θ ist demnach größer als mit dem Strahlengang ausgenutzt werden kann.)

Der theoretisch mögliche Q_o-Faktor dieses Resonators errechnet sich zu $Q_{o\,(theor)} \approx 20\,000$. Der tatsächliche Leerlaufwert Q_o beträgt $Q_o \approx 12\,000$. Der Q-Faktor im gefüllten Zustand liegt bei etwa $Q_L \approx 8000$. Das entspricht einer Bandbreite von $\Delta\nu \approx 4$ MHz. Die Feldstärke am Ort des Kristalls in z-Richtung H_z (d.i. $\parallel$ zur Achse des Resonators, $\perp$ zum statisch angelegten externen Magnetfeld und $\perp$ zum optischen Strahlengang) ist proportional zur Wurzel aus der Klystronleistung P($H_z \propto \sqrt{P}$) und errechnet sich mit P = 40 mW, gemittelt über einen Bereich von $\pm$1 mm rechts und links von der Resonatorachse, zu $H_z \approx 0.1$-1 Oe. Da die Güte Q_L wahrscheinlich nicht mehr merklich gesteigert werden kann, muß zur Erhöhung von H_z, für Messungen in Systemen mit kürzeren Lebensdauern der Fluoreszenzniveaus als bei meinen Experimenten ($\tau \approx 1$ msec), die Mikrowellenleistung gesteigert werden. Für weitere Experimente steht deshalb ein neues Klystron mit einer HF-Leistung von 450 mW zur Verfügung.

Meine Messungen wurden direkt im flüssigen Helium durchgeführt, d.h. der Resonator zusammen mit dem Kristall befand sich im Innern eines Heliumdewars. Helium besitzt ein ε von $\varepsilon_{He_{(4^oK)}} = 1.025 \cdot \varepsilon_{Luft}$. Die unterschiedliche Dielektrizitätskonstante verschiebt die Resonanzfrequenz eines in Luft abgestimmten Resonators. Deshalb ist es erforderlich, die Abstimmung von außerhalb des Dewars vornehmen zu können (s. Konstruktionszeichnung, Anhang).

Das letzte erwähnenswerte Problem betrifft die Ankopplung des Resonators.

Q_L hängt extrem von einer genauen kritischen Kopplung ab. Üblicherweise wird diese Kopplung mit Hilfe eines Koppelloches und eines variablen Koppelstiftes durchgeführt. Im Heliumbad ergeben sich jedoch Schwierigkeiten bezüglich des notwendig guten elektrischen Kontaktes zwischen Koppelstift und Resonatordeckel, da hier keine Feststell- und Kontaktschrauben verwendet werden können, die man einfach anzieht, nachdem die richtige Koppelstellung gefunden ist. Deshalb werden in der Literatur unterschiedlichste, andere Kopplungsmethoden vorgeschlagen. Ich habe mehrere Methoden ausprobiert, u.a. die in Ref. 19 angeführte (Verringerung der Hohlleiterdimension bis unter die Grenzwellenlänge λ_g mit Hilfe von Metallkeilen und sodann Einkopplung durch einen im Hohlleiter verschiebbaren Teflonkeil) sowie ein von der Fa. VARIAN benutztes System. Keine dieser beiden Methoden zeigte befriedigende Ergebnisse. Schließlich wurde die konventionelle Koppelmethode mit Hilfe eines Koppelloches und -stiftes angewendet, wobei der Stift durch äußerst exakte Passung auch ohne Arretierschrauben in sehr guten elektrischen Kontakt mit dem Resonatordeckel gebracht wurde. Die Ergebnisse mit dieser Methode waren sehr gut.

Für Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten muß die Mikrowelle gepulst werden. Übliche Modulationsverfahren mit Hilfe von Pin-Dioden sind bei Frequenzen über 18 GHz aufgrund des schlechten Stehwellenverhältnisses nicht mehr möglich. Ich habe deshalb einen Ferritschalter benutzt. Ein derartiger Ferrit dreht die Polarisationsebene des E-Feldes als Funktion des durch seine Spule fließenden Stromes. Durch geeignete Ansteuerung ($I_{Spule} \approx 100$ mA) konnte eine Dämpfung von maximal 28 db erreicht werden, völlig ausreichend für meine Messungen. Da der Ferrit eine relativ große Induktivität besitzt, kann eine kleine Anschalt- bzw. Abschaltzeit nur durch Betrieb mit hohen Spannungen erreicht werden. Da die Spule des

Schalters jedoch nur ungenügend isoliert war, mußte der Ferrit umgewickelt werden (TRG Modell K130 Modulator). Es wurden schließlich Schaltzeiten von $\tau \approx 30\mu$sec erreicht. Damit ist es möglich, Spin-Gitter-Relaxationszeiten bis herunter zu ca. $T_1 = 0.1$ msec zu messen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es bei ODR-Messungen im Gegensatz zu konventioneller EPR nicht darauf ankommt, die Mikrowellenenergie bis höchstens zur Sättigung des Überganges zu steigern. Da nicht die absorbierte MW-Energie gemessen wird, spielt es für die Empfindlichkeit keine Rolle, ob noch über die Sättigung hinaus dem Kristall Mikrowellenquanten angeboten werden. Vom Standpunkt der Mikrowellentechnik aus, erweist sich ein optisches EPR-Spektrometer, bis auf die speziellen Anforderungen an den Resonator, als unproblematischer als ein konventionelles Spektrometer.

4.5 Temperaturvariation

Bei tieferen Temperaturen werden die Relaxationsprozesse langsamer. Dies führt zu einer Verschmälerung der elektronischen Niveaus des Kristalls. Gleichzeitig werden die Besetzungszahlunterschiede zwischen Kristallfeldzuständen mit definiertem Energieabstand größer. Deshalb wird eine EPR-Messung immer empfindlicher (und in vielen Fällen erst möglich), je tiefer die Temperatur des Kristalls ist. Man wird deshalb versuchen, paramagnetische Resonanz-Experimente an angeregten Kristallfeldzuständen bei den ohne allzu großen experimentellen Aufwand erreichbaren tiefstmöglichen Temperaturen durchzuführen. Dabei sollten diese Temperaturen variierbar

sein, um Aufschluß über die Art der Relaxationsprozesse zu erhalten.

Meine Experimente wurden im Temperaturbereich des flüssigen Heliums ausgeführt ($1.5\ ^{o}K \leq T \leq 4.2\ ^{o}K$). Dieser Bereich ist mit relativ kleinem experimentellen Aufwand erschließbar. Dazu wird ein konventionelles Glasdewar verwendet, dessen Durchmesser im untersten Teil groß genug ist, den Mikrowellenresonator aufzunehmen, $\emptyset_i \approx 33$ mm. Dieses Heliumdewar steckt innerhalb eines größeren Stickstoffdewars, dessen Außendurchmesser im Kühlfinger $\emptyset_a \approx 61$ mm beträgt. Damit ist ein Gap zwischen den Polschuhen von minimal 90 mm (die Hall-Sonde muß noch dazwischen) erforderlich. Damit die flüssige Luft die Lichtemission der Kristalle nicht unnötig beeinflußt, wird im Außendewar ein Kunststoffenster eingeklebt. Die siedende Luft wird damit vollständig vom Strahlengang ferngehalten. Der Mikrowellenresonator wird vom flüssigen Helium im Innendewar direkt umspült. Durch Abpumpen des gasförmigen Heliums erniedrigt sich der Dampfdruck und die He-Temperatur sinkt. Messungen unterhalb des λ-Punktes gehen mit dieser Methode einwandfrei. Temperaturen zwischen dem λ-Punkt und $4.2\ ^{o}K$ produzieren dagegen starke gasförmige He-Bläschen. Diese Bläschen geben einerseits einen erheblichen Beitrag zum Rauschspektrum des zu registrierenden Fluoreszenzlichtes, und zum anderen wird aufgrund des unterschiedlichen ε von flüssigem und gasförmigem Helium die Resonanzbedingung des Mikrowellenresonators ständig geändert. Die Klystronfrequenz müßte daher stets nachgeführt werden. Die Stabilisierung dieser Frequenz auf die Resonanzfrequenz des Resonators erfolgt über die Amplitudenmodulation der reflektierten Mikrowelle und einer Nachführung der Resonatorspannung des Klystrons nach erfolgter phasenempfindlicher Gleichrichtung. Diese Gleichrichtung ist mit einer Zeitkonstanten von $\tau \approx 1$ sec belastet, d.h. alle kurzzeitigen Frequenzänderungen ($t < 1$ sec) werden nicht gesehen. Damit verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhält-

nis des Nachweises erheblich. Um dennoch empfindliche Messungen im Temperaturintervall zwischen dem λ-Punkt und 4.2 ^{o}K machen zu können (und gerade hier, bei höheren Temperaturen, ist eine gesteigerte Empfindlichkeit des Nachweises erforderlich), muß man die gewünschte Meßtemperatur durch Abpumpen des Heliums infinitesimal unterschreiten und sodann den Heliumdampfdruck wieder etwas erhöhen. Die Bläschenbildung wird bei dieser Methode erheblich reduziert. Es ist jedoch folgendes zu beachten: Um eine eindeutige Zuordnung von Dampfdruck und Heliumtemperatur zu erhalten, darf nur abgepumpt werden, d.h. die Messungen müssen von höheren Temperaturen zu tieferen hin erfolgen. Die umgekehrte Richtung führt zu extremen Fehlmessungen. Versuche haben ergeben, daß die Temperatur des flüssigen Heliums bis zu 1/2 Stunde hinter dem Dampfdruck zurückhinkt.
Wenn man jedoch, wie vorgeschlagen, die He-Temperatur minimal unter den gewünschten Temperaturwert durch Abpumpen verringert und sodann den Dampfdruck wieder etwas erhöht, weicht die He-Temperatur um höchstens 0.1 ^{o}K vom gewünschten Wert ab bei gleichzeitiger drastischer Reduzierung der Bläschen.

Das Dewar ist an eine zweistufige Drehschieberpumpe ED 250 angeschlossen. Der niedrigste He-Dampfdruck beträgt $p_{end} = 3.6 \pm 0.1$ Torr $\hat{=} 1.5 \pm 0.05$ ^{o}K. Diese Temperatur ist jedoch nur erreichbar, wenn der Flüssigkeitsspiegel des flüssigen Heliums bis in den Finger des Dewars abgesunken und damit die Heliumoberfläche sehr klein geworden ist. Bei einem $p \approx 5$ Torr arbeitet die ED 250 immer noch im Bereich ihrer (konstanten) maximalen Saugge-schwindigkeit von ca. $S = 15$ m^3/h. Mit einem Pumpleitungsdurchmesser entsprechend NW 30 und einer Länge von etwa 4 m errechnet sich ein Druckabfall über die Pumpleitung für He-Gas von $\delta p \approx 4\%$. Da der Druck kurz vor der Pumpe mit Hilfe eines Dosenmanometers bestimmt wird, ist der tatsächlich

im Dewar herrschende Druck etwa 4% größer; d.h. $p_{end\,(Pumpe)} = 3.6$ Torr $\hat{=} 1.50\ ^{o}K \rightarrow p_{end\,(Dewar)} = 3.7$ Torr $\hat{=} 1.51\ ^{o}K$. Die Korrektur der tatsächlich vorherrschenden Heliumtemperatur beträgt danach maximal $T_{Korr} = +0.01\ ^{o}K$. Sie wird deswegen bei allen Messungen vernachlässigt.

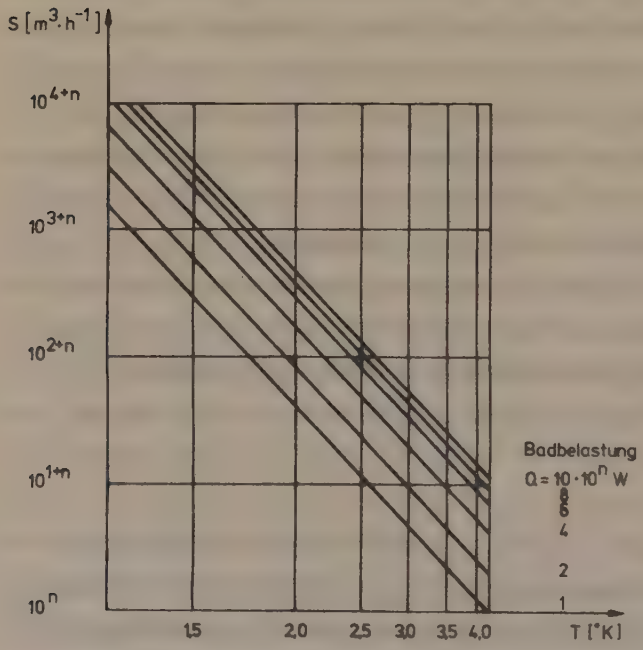


Abb. 7: Notwendige Sauggeschwindigkeit S zum Erreichen der Endtemperatur T eines Heliumbades.

Aus dem kryotechnischen Arbeitsblatt 3 der Fa. LEYBOLD-HERAEUS kann die erforderliche Sauggeschwindigkeit einer Pumpe ermittelt werden, um bei vorgegebener thermischer Belastung des Heliumbades eine bestimmte Endtemperatur zu erreichen. Für S = 15 m^3/h ist danach (s. Abb. 7) eine maximale thermi-

sche Badbelastung von Q = 0.5 Watt zulässig, um gerade noch 1.5 ^{o}K zu erreichen, und von Q = 1 Watt für T_{end} = 1.6 ^{o}K. Da T = 1.5 ^{o}K im Experiment gerade noch, T = 1.6 ^{o}K jedoch verhältnismäßig mühelos erreicht werden kann, scheint unsere gesamte thermische Last bei etwa Q = 0.5 - 1 W zu liegen. Die Apparatur wurde neuerdings mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe des Typs ED 40 ausgerüstet, die eine Sauggeschwindigkeit im entsprechenden Druckbereich von ca. 34 m^3/h (bei ∿2 Torr) hat. Damit dürfte bei gleichbleibender thermischer Last eine Endtemperatur von T ≈ 1.3 bis 1.4 ^{o}K erreichbar sein oder T = 1.5 ^{o}K bei einer Last bis Q = 1 Watt. Das heißt, daß wir in Zukunft unser Dewar um mindestens 30% stärker thermisch belasten können und immer noch T = 1.5 ^{o}K erreichen.

Die thermische Last setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

1. Wärmeeinstrahlung in das Helium und Wärmeleitung durch unvollständige thermische Isolation des Dewars zusammen mit der Wärmeleitung in das Heliumbad über den Mikrowellenhohlleiter.
2. Aufheizung des Kristalls durch optische Absorption.
3. Aufheizung des Kristalls durch Absorption der Mikrowellenquanten.

Der Anteil 1. läßt sich schwer abschätzen. Dagegen ist es möglich, über 2. und 3. einige Angaben zu machen: Die Lampe XBO 900 emittiert im Bereich der Absorptionsübergänge $Z \rightarrow {}^{2}H_{11/2}$ $(Er^{3+}:YCl_3)$ im Mittel $1.85 \cdot 10^{15}$ $\frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot mm^2 \cdot Å \cdot sr}$ (s. 4.1). In Abb. 9 sind 6 Absorptionslinien der Er^{3+}-Ionen in YCl_3 zu sehen. Man kann daraus eine mittlere Linienbreite von ca. 1 Å ablesen. Von niederen zu höheren Energien gehend, ergibt sich eine relative Absorptionsstärke der einzelnen Übergänge von 72%, 34%, 81%, 90%, 91%, 13% bezogen auf die das Interferenzfilter passierende Lichtintensität. Das von der Lampe emittierte Licht fällt zuerst durch eine Linse und eine

Wasserküvette. Auf diesem Weg befinden sich 4 Glasoberflächen mit je 4% Reflexion, das Wasserbad mit ca. 5 - 10% Absorption, die Rückwand der Küvette mit weiteren 2 mal 4% Reflexion, sodann das Interferenzfilter mit einer Transmission von ca. 50%. Dann folgt eine weitere Linse mit 2 mal 4% und das Glasdewar. Dieses besteht aus 4 ineinander gesteckten Glasgefäßen. Das bedeutet für das Licht bis zum Ort des Kristalls eine Dämpfung von 8 mal 4%. Insgesamt ergibt das eine totale Absorption des Lampenlichtes auf dem Weg zum Kristall von mindestens 75%, d.h. nur ca. 25% der Intensität fällt auf die Probe. Von den emittierten $1.85 \cdot 10^{15}$ $\frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{Å} \cdot \text{sr}}$ verbleiben also nur $4.6 \cdot 10^{14}$ $\frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{Å} \cdot \text{sr}}$. Der Abbildungsmaßstab der Lampe auf den Kristall beträgt etwa 2:1. Da der Kristall eine Oberfläche von ca. 1 mm^2 aufweist, wird somit ein Bereich des Lampenplasmas von ungefähr 0.5 mm^2 auf ihm abgebildet. Der genutzte Öffnungswinkel ist aufgrund der extremen Abbildungsfehler der großen Linse direkt hinter der Lampe nur ungenau abzuschätzen. Er liegt irgendwo zwischen 10° und 30°, was einem Raumwinkel von $0.025 < \Omega < 0.32$ sterad entspricht. Nehmen wir für die weitere Überlegung einen Mittelwert von $\bar{\Omega} = 0.15$ sterad. In unserem konkreten Fall stehen damit $B \approx 3.5 \cdot 10^{13}$ $\frac{\text{Photonen}}{\text{sec} \cdot \text{Å}}$ zur Verfügung. Die einzelnen $Z \rightarrow {}^2H_{11/2}$-Übergänge, deren Linienbreiten ca. 1 Å betragen, absorbieren entsprechend ihrer oben angegebenen Absorptionsstärke aus diesem Photonenfeld ungefähr $(0.72 + 0.34 + 0.81 + 0.90 + 0.91 + 0.13) \cdot 3.5 \cdot 10^{13} \approx 1.3 \cdot 10^{14}$ $\frac{\text{Photonen}}{\text{sec}}$. Diese $1.3 \cdot 10^{14}$ Photonen/sec entsprechen im Wellenlängenbereich $\lambda \approx 5200$ Å einer absorbierten Energie von ca. 50µW! Selbst eine obere Abschätzung mit dem größtmöglichen Raumwinkel ergibt eine absorbierte Lichtenergie von weniger als 0.1 mW! Hierbei ist jedoch lediglich die Absorption des Kristalls vom Grundzustand in das ${}^2H_{11/2}$-Band berücksichtigt. Sicherlich findet auch eine Absorption außerhalb dieser scharfen Übergänge statt. Da die Kristalle jedoch alle durchsichtig sind und zudem schmal-

bandig eingestrahlt wird, dürfte dieser Anteil nicht allzusehr ins Gewicht fallen. Trotzdem sei als obere Grenze der insgesamt absorbierten Lichtenergie etwa 0.5 mW angenommen.

Für die Mikrowellenabsorption kann man ansetzen: Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Spin aus einem Zeeman-Niveau n_1 in ein höherliegendes n_2 ist

$$W_{n_1 \to n_2} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\langle -1/2 | g_\perp \cdot \mu_B \cdot S_- | +1/2 \rangle|^2 \cdot \rho_\nu \quad , \tag{54}$$

wobei angenommen ist, daß die beiden Zeeman-Niveaus den Spin S = +1/2 haben. ρ_ν ist die Spektraldichte des den Übergang induzierenden Hf-Feldanteils

$$\rho_\nu = \frac{H_r^2}{8\pi} g(\nu) \qquad \text{mit} \int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1. \tag{55}$$

Die Feldstärke des oszillierenden HF-Feldes ist $\underline{H} = H_r \cos\omega t$. $g(\nu_o)$ ist der Formfaktor der Resonanzlinie und hat für ein Lorentzprofil den Wert $g(\nu_o) = \frac{0.636}{\Delta\nu}$ mit $\Delta\nu$ = Halbwertsbreite. Damit folgt aus (54):

$$W_{n_1 \to n_2} = \frac{0.636 \cdot \pi^2}{h^2} \cdot \mu_B^2 \cdot g_\perp^2 \cdot H_r^2 \frac{1}{\Delta\nu} \tag{56}$$

Die Mikrowelle versucht die Gleichgewichtsbesetzung des Zeeman-Systems zu stören. Diesem Prozeß entgegen läuft die Spin-Gitter-Relaxation. Seien n_1 und n_2 die Besetzungszahlen des gestörten und N_1 und N_2 diejenigen des ungestörten Systems (im thermischen Gleichgewicht), so gilt

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2 - n_1 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{T_1} + (n_1 - n_2) \cdot W_{1 \to 2} \tag{57a}$$

$$n_1 + n_2 = N \tag{57b}$$

Das Volumen der Er^{3+}:YCl_3-Probe betrug $V \approx 1x1x0.1 = 0.1\ mm^3$, das Molekulargewicht von YCl_3 ist $M = 195$. Bei einer Dichte von $\rho = 2.5\ \frac{g}{cm^3}$ berechnet sich das Gewicht der Probe zu $2.5 \cdot 10^{-4}$ g. Damit befinden sich etwa $7.7 \cdot 10^{17}$ Y^{3+}-Ionen im Kristall. Bei einer Erbiumdotierung von 0.5% entspricht dies $3.8 \cdot 10^{15}$ Er^{3+}-Ionen. Nehmen wir weiter an, daß das Verhältnis der Ionen im Grundzustand zu denen im angeregten Zustand ungefähr 10^{-5} beträgt (dies dürfte eine obere Abschätzung sein), so heißt das, daß sich etwa 10^{10} Er^{3+}-Ionen im angeregten Zustand befinden. Mit $(N_1+N_2) = N \approx 10^{10}$ folgt bei $T = 1.9\ ^{\circ}K$, $N_2/N_1 = \exp\{0.8/(0.69 \cdot 1.9)\} = 0.54 \rightarrow N_1 = 6.5 \cdot 10^9$, $N_2 = 3.5 \cdot 10^9$ und $N_1 - N_2 = 3 \cdot 10^9$. Wir können damit die Gleichungen (57a) und (57b) auflösen. Für n_1 folgt

$$n_1 = \frac{10^{10} \cdot (1 + W_{n_1 \rightarrow n_2} \cdot T_1)}{2W_{n_1 \rightarrow n_2} \cdot T_1 + 1.54} \tag{58}$$

Das Verhältnis $(n_1-n_2)/(N_1-N_2)$ wird üblicherweise als Sättigungsfaktor definiert

$$S \equiv \frac{n_1 - n_2}{N_1 - N_2} \tag{59}$$

Im Falle einer thermischen Gleichgewichtsverteilung gilt S=1, im Falle der Mikrowellensättigung dagegen S=0. Für den Fall 90%iger Sättigung folgt

$$S \overset{!}{\leq} 0.1$$

$$\rightarrow n_1 - n_2 \leq 0.1 \cdot (N_1 - N_2)$$

$$n_1 - n_2 \leq 3 \cdot 10^8$$

Da andererseits gilt $n_1 + n_2 = 10^{10}$, folgt für 90% Mikrowellensättigung für

die Besetzung n_1

$$n_1 \leq 5.15 \cdot 10^9 \tag{60}$$

Mit $T_1 = 0.15$ ms ($Er^{3+}:YCl_3$) kann nun mit Hilfe von Gleichung (58) die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{n_1 \to n_2} = 4.6 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} \tag{61}$$

und schließlich mit (56) und den Werten $\Delta\nu = 160$ MHz $\hat{=}$ $1.6 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}, $g_\perp = 2.86$ ($Er^{3+}:YCl_3$) die notwendige Mikrowellenfeldstärke berechnet werden.

$$H_r^2 \gtrsim 6 \cdot 10^{-3} \rightarrow H_r \gtrsim 0.1 \text{ Oe} \tag{62}$$

Mit einer Mikrowellenstärke am Ort des Kristalls von $H_r \gtrsim 0.1$ Oe werden wir demnach eine 90%ige Sättigung des induzierten EPR-Übergangs erreicht haben (bei $T \leq 2.1$ °K). Bei den Experimenten wurde dieser Wert für H_r erreicht.

Schließlich sei noch die absorbierte Mikrowellenleistung P abgeschätzt. Es gilt

$$P_{HF} = (n_1 - n_2) \cdot W_{n_1 \to n_2} \cdot \hbar\omega$$

mit (61), (62) $\rightarrow$ $P_{HF} = 7.6 \cdot 10^{12} \cdot \hbar\omega$

Mit der Beziehung $1.5 \cdot 10^{-9}$ $\mu W \hat{=}$ 1 Mikrowellenquant (0.8 cm^{-1}) pro Sekunde folgt für P_{HF}

$$P_{HF} = 7.6 \cdot 10^{12} \cdot 1.5 \cdot 10^{-15}$$

$$P_{HF} = 11.4 \text{ mW} \qquad (63)$$

Zusammenfassung:

Die thermische Belastung des Heliumbades beträgt etwa 0.5 - 1 Watt. Davon fallen maximal 0.1 mW auf die absorbierte Lichtenergie und wahrscheinlich weniger als 15 mW auf die absorbierte Mikrowellenenergie.

Die Abschätzungen wurden alle für das System $Er^{3+}:YCl_3$ vorgenommen, doch sollten die gleichen Größenordnungen auch für den Rubin zutreffen. Wir sehen daher, daß sowohl durch das optische Pumpen als auch durch das eingestrahlte HF-Feld das Heliumbad keinesfalls merklich belastet wird. Die unterschiedlichen Versuchsbedingungen bei verschiedenen Experimenten werden deshalb nichts an der erreichbaren tiefsten Badtemperatur ändern.

Voraussetzung dafür ist allerdings, man pumpt stets nur so schmalbandig als unbedingt notwendig. (Versuche ohne ein Absorptionsfilter zu benutzen ergaben dagegen eine merkliche Erhöhung der Kristalltemperatur).

Nur eine erheblich verbesserte thermische Isolation des Glasdewars wird es möglich machen, tiefere Endtemperaturen zu erreichen. Dabei sei auch noch einmal darauf hingewiesen, daß selbst eine Verdreifachung der Pumpleistung der Heliumpumpe nur eine Temperaturerniedrigung von 0.1 ^{o}K bringt. Kleinere Temperaturen als 1.5 ^{o}K sind deshalb fast ausschließlich durch bessere Konstruktion der Dewars oder der Kryostaten erreichbar. Die bei

uns benutzten Glasdewars haben diesbezüglich bereits gute Qualitäten: Die Abdampfrate lag im Bereich zwischen 300 l/Std. bei vollem Dewar und etwa 50 l/Std. bei fast leerem Dewar. Die üblichen Metallkryostaten haben Abdampfraten in der Größenordnung von 100 - 200 l/Std. Für diese Abdampfraten spielt es eine unerhebliche Rolle, welche Endtemperaturen unterhalb des λ-Punktes man erreichen will.

Da die Abdampfrate jedoch, wie oben ausgeführt, vom Heliumstand empfindlich abhängt, muß ein variabler Strömungswiderstand in der Pumpleitung vorhanden sein.

4.6 Kristalle

4.6.1 Rubine

Es wurden Rubine mit 3 verschiedenen Cr^{3+}-Konzentrationen untersucht, und zwar mit $2.9 \cdot 10^{-4}$, $3.8 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-6}$ $\frac{Cr}{Al}$. Die beiden höher dotierten Proben wurden mir freundlicherweise von G.F. IMBUSCH zur Verfügung gestellt. Der Rubin mit 6 ppm Cr-Konzentration war ein als "weißer Saphir" deklarierter Kristall. Rubine wie auch Saphire sind im Prinzip Al_2O_3 (Korund), verunreinigt entweder mit Chrom- (Rubin) oder mit Titanoxid (Saphir). Der gekaufte Saphir hatte eine zusätzliche Cr-Verunreinigung von ca. 6 ppm. Diese Cr-Konzentration wurde durch Vergleich der Intensität seiner Fluoreszenzemission (R-Linien) mit derjenigen der beiden Rubine mit der bekannten Cr-Verunreinigung bestimmt. Bei der Vergleichsmessung hatten alle drei Kristalle die gleiche Größe und wurden identisch optisch gepumpt. Der Wert von 6 ppm dürfte mit einem maximalen Fehler von $\pm 50\%$ behaftet sein.

Ein Maß für die Güte der Kristalle ist, ob die Grundzustandsaufspaltung der Cr^{3+}-Ionen von $\Delta E = 0.38\ cm^{-1}$ zwischen den $|\pm 3/2>_g$ und $|\pm 1/2>_g$ kramers-entarteten Niveaus optisch aufgelöst werden kann. Dies war bei allen drei Proben der Fall.

Die Rubine wurden mit einer diamantbesetzten Trennscheibe in einer Drehbank bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten in Würfel mit den Abmessungen 1x1x1 mm geschnitten. Nach dem anschließenden Polieren der Oberflächen mit Diamantemulsion konnte unter dem Polarisationsmikroskop mit senkrecht zueinander stehenden Analysator und Polarisator die Richtung der dreizähligen Symmetrieachse C_3 auf $\pm 1°$ mit Hilfe des chronoskopischen Interferenzbildes festgestellt werden. Gleichzeitig wurden zur weiteren Überprüfung Röntgenbeugungsaufnahmen gemacht (Laue). Die so orientierten Kristalle wurden auf den Teflonpflock in der Achse des Mikrowellenresonators festgeklebt (Gummilösung).

4.6.2 $Er^{3+}:YCl_3$

Das mit Er^{3+} verunreinigte Yttriumchlorid wurde von mir nach dem BRIDGEMANN-Verfahren[9] hergestellt. Dazu wurde Y_2O_3 mit HCl zu $YCl_3 \cdot 8H_2O$ umgesetzt, welches noch Kristallwasser enthält. Um zum wasserfreien YCl_3 zu gelangen, wurde im Chlorwasserstoff- und Stickstoffstrom über einige Tage hinweg im Ofen entwässert. Anschließend folgten Trennung von eventuell noch vorhandenen Oxychloriden und Reinigung durch einen Sublimationsprozeß bei möglichst kleinen Drucken ($p \leq 10^{-4}$ Torr). Das YCl_3 wurde sodann in ein Glasröhrchen mit einem Durchmesser von ca. 5 mm übergeschmolzen, dieses Röhrchen unter Vakuum verschlossen und endlich durch einen Ofen gesenkt.

Die Temperatur dieses Ofens lag etwas über der Schmelztemperatur. Durch langsames Absenken des Röhrchens (ca. 1 mm/h) und Durchfahren des Temperaturprofils des Ofens begann der Kristall von der kältesten Stelle an zu wachsen. Die Er-Verunreinigung wurde in Form von $Er_2O_3 \cdot 8H_2O$ der Ausgangssubstanz definiert beigemischt. Detaillierte Hinweise für diesen skizzierten Herstellungsprozeß findet man in der einschlägigen Literatur für Kristallzucht. Trotzdem bleibt ein relativ großer Spielraum für eigene Erfahrungswerte übrig. Das mittlerweile eingerichtete Kristallzuchtlabor unseres Instituts ist heute in der Lage, die wasserfreien SE-Chloride in hinreichender Qualität herzustellen. SE-Chloride sind extrem hygroskopisch, unter ihnen das YCl_3 am meisten. Ein YCl_3-Kristall von der Größe 1 mm^3 der mit normaler Atmosphäre in Kontakt gebracht wird, hat sich nach 30 Minuten aufgelöst. Dieses Verhalten stellt ein Problem bei der Präparation wie auch bei der Orientierung dar. Es muß daher ausschließlich unter wasserfreiem (Paraffin-) Öl gearbeitet werden. X-Ray-Analysen zur Kristallorientierung sind deshalb nicht möglich. Einen Ausweg bietet das Polarisationsmikroskop. Bei gekreuztem Polarisator und Analysator kann die kristallographische a-b-Ebene und die Richtung der darin liegenden zweizähligen C_2-Achse mit Hilfe des chronoskopischen Bildes justiert werden (s. Ref. 11). Vorher wird der Kristall mit einer Rasierklinge gespalten. Das YCl_3 spaltet in Plättchen, deren Flächen in der a-b-Ebene liegen. Der Kristall wurde im Resonator auf den Teflonpflock geklebt und auf etwa $\pm 2^\circ$ genau justiert.

4.7 Vergleich der Empfindlichkeit von EPR und ODR

Um mit empfindlichen EPR-Spektrometern paramagnetische Elektronenresonanz nachweisen zu können, müssen mindestens 10^{11} bis 10^{12} Mikrowellenquanten pro Sekunde bei einer Resonanzlinienbreite von $\Delta H_{1/2} \sim 1$ Gauss absorbiert werden. Optische Doppelresonanzmessungen sind empfindlicher. Um eine genaue vergleichende Abschätzung machen zu können, müßte das Rauschspektrum der jeweiligen Detektoren miteinander verglichen werden. Eine Mikrowellendiode (EPR) besitzt 3 wesentliche Rauschanteile:

a. Shot-Rauschen,

b. thermisches Rauschen,

c. 1/f-Rauschen.

Shot- und thermisches Rauschen produzieren weisses Rauschen und sind primär nicht unterscheidbar. Shot-Rauschen ist proportional zu I, während thermisches Rauschen proportional zu T ist. Bei kleinen Frequenzen unter 1 kHz dominiert der 1/f-Anteil, bei höheren Frequenzen liefern thermisches und Shot-Rauschen die größeren Beiträge. Bei konventioneller EPR wird deshalb durch Arbeiten mit hohen Frequenzen und innerhalb einer Brückenanordnung einmal der 1/f-Anteil und zum anderen der Shot-Anteil (αI) reduziert. Das thermische Rauschen bleibt jedoch unbeeinflußt.

Bei Multipliern dagegen muß man streng genommen zwischen dem Dunkelstrom und dem Rausch unterscheiden. Einmal werden auch ohne daß Photonen einfallen, Elektronen aus der Kathode aufgrund ihrer thermischen Energie emittiert, zum anderen hat der Rausch ähnliche Anteile wie im Fall der Diode, den Shot- und den thermischen Anteil. Bei Multipliern der hier benutzten Type ist der Dunkelstrom bei Arbeitstemperaturen von ca. -20 ^{o}C bereits weitgehend reduziert. Der Rauschanteil wird dabei ebenfalls kleiner.

Durch Impulshöhendiskriminierung wird der Dunkelstromanteil dann nochmals weiter herabgesetzt.

Ohne die beiden unterschiedlichen Empfänger im Detail in ihrem Rauschverhalten untersuchen zu wollen, kann man jedoch folgende Meßwerte gegenüberstellen:

a. Konventionelle EPR

Die gerade noch auflösbaren 10^{11} - 10^{12} absorbierten Mikrowellenquanten pro Sekunde setzen eine Linienbreite von $\Delta H \approx 1$ G und eine Zeitkonstante der Meßapparatur von $\tau \approx 10$ sec voraus. Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt dabei $S/R \approx 1$.

b. Optische Doppelresonanz

Das Verhältnis S/R beträgt beim Nachweis der Fluoreszenzemission mit Hilfe eines Multipliers $S/R \gtrsim 100$ bei einem $\tau \approx 0.1$ sec. Hierbei sind bereits alle zusätzlichen Rauschanteile durch Instabilitäten der optischen Anordnung enthalten. Ein Multiplier ist demnach ein extrem guter Detektor im Vergleich zur Diode. Bei Anwendung meiner Meßmethode (MCA) kann diese Empfindlichkeit durch Verlängerung der Meßzeit noch weiter gesteigert werden. Die Messungen des cross-relaxations-Effektes im Rubin wurden über einen Zeitraum bis zu 10 Std. durchgeführt. Das entspricht einer Gesamtöffnungszeit pro Kanal des MCA von $\tau \approx 200$ sec. Bei dieser Messung war das Signal-Rausch-Verhältnis daher nochmals um den Faktor 15 besser. Die gesamtmögliche Steigerung der Empfindlichkeit von ODR gegenüber EPR dürfte auf jeden Fall 10^3 sein. Eine Bestätigung dieser gesteigerten Empfindlichkeit ist daraus zu ersehen, daß im Falle $Er^{3+}:YCl_3$ $\sim 7 \cdot 10^{12}$ umgeklappte Spins bei einer Linienbreite $\Delta H_{1/2} = 100$ Oe noch gut nachweisbar waren (Effekt $\approx 3\%$).

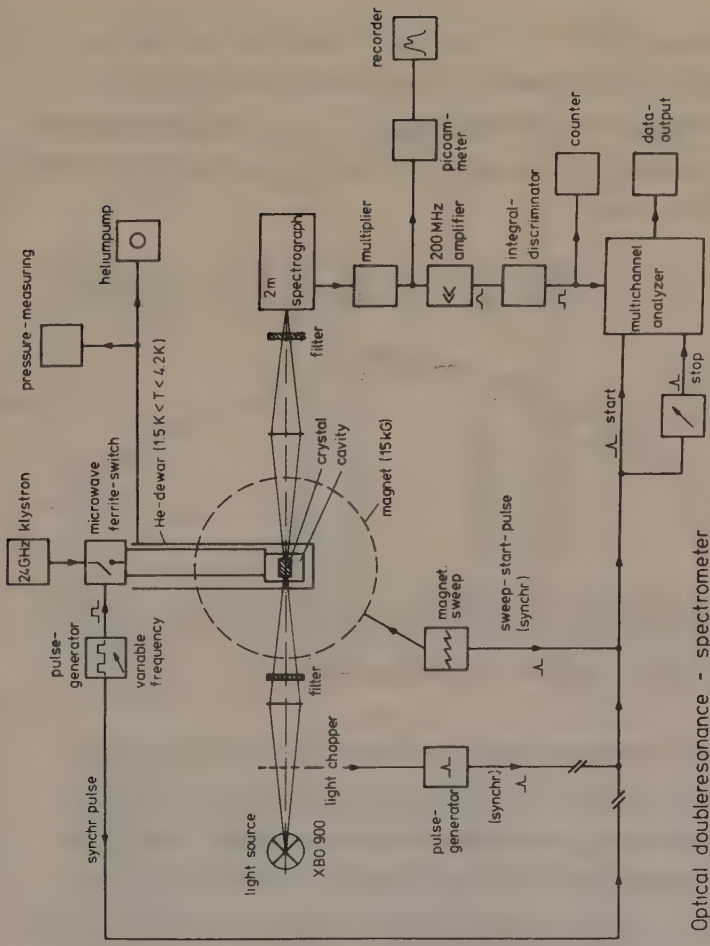
4.8 Zukünftige Projektionen

Im Hinblick auf weitere Messungen sollen zum Schluß noch zwei Aspekte hervorgehoben werden:

1. Die in Frage kommenden Kristalle für EPR-Messungen an angeregten Zuständen müssen einige Anforderungen erfüllen: Unter anderem muß der metastabile, angeregte Zustand über ein möglichst breites Absorptionsband bevölkert werden können. Durch Verwendung eines durchstimmbaren Lasers könnte ein Zeeman-Niveau direkt gepumpt werden. Damit könnte der Besetzungszahlunterschied beider Zeeman-Niveaus erheblich größer gemacht werden, was wiederum zu einer gesteigerten Mikrowellenabsorption führt. Gleichzeitig wäre es vielleicht möglich auch Kristalle zu untersuchen, bei denen kein geeignetes Absorptionsband existiert.

2. Es sollte auch gelingen, ENDOR-Experimente an angeregten Kristallfeldzuständen zu machen. Damit wären Kernübergänge mit $\Delta m_I = \pm 1$ vermeßbar. Der Nachweis der Kernresonanz würde ebenfalls über die Änderung der Fluoreszenzemission bei simultan stattfindender Hüllen-EPR-Resonanz erfolgen.

Abb. 8 zeigt schematisch den Gesamtaufbau des optischen Doppelresonanzspektrometers.



Optical doubleresonance - spectrometer
(schematic)

Abb. 8

5. EPR IM E_1-NIVEAU VON $Er^{3+}:YCl_3$

5.1 Bestimmung des g-Tensors

Das Termschema von $Er^{3+}:YCl_3$ ist aus Abb. 1 ersichtlich. Aus dem vom Interferenzfilter durchgelassenen ca. 200 Å breiten Band absorbiert der Kristall entsprechend den Übergängen $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Der folgende Schreiber-output zeigt das Absorptionsspektrum ohne externes Magnetfeld bei einer Temperatur von T = 4.2 °K.

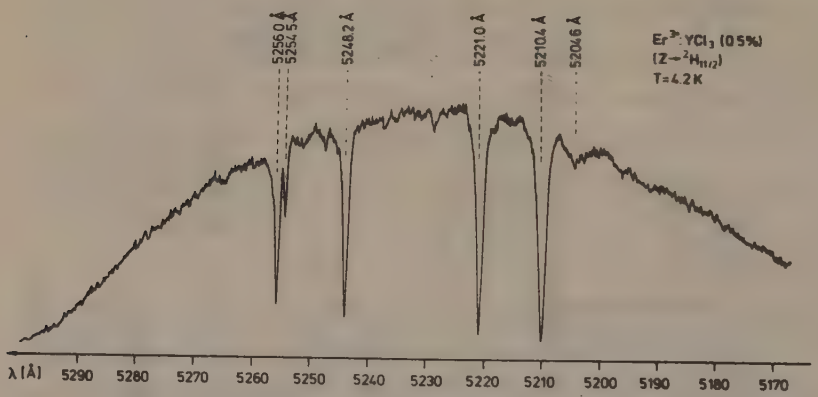


Abb. 9: Absorptionsspektrum von $Er^{3+}:YCl_3$

Fünf Übergänge absorbieren intensiv bei einer mittleren Linienbreite von ca. 1 Å. Das Interferenzfilter wurde gerade so gewählt, daß die Absorptionslinien im Maximum der transmittierten Lichtintensität liegen. Etwa 150 Å nach größerem λ hin verschoben folgen die ersten Fluoreszenzemissionslinien. Von den davon identifizierten 6 Übergängen erweist sich derjenige bei λ = 5548.2 Å als der weitaus intensivste (s. Abb. 10). Alle Fluoreszenzlinien kommen von demselben E_1-Zustand und enden in den verschiedenen acht Z-Niveaus. Die Zuordnung der Linien erfolgte durch Ver-

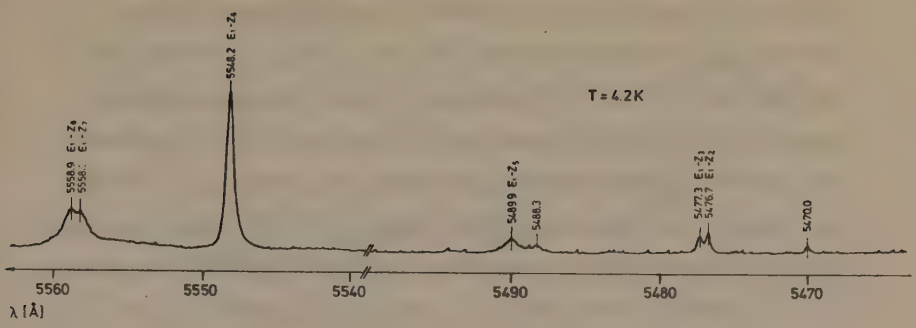


Abb. 10: Fluoreszenzlinien von $Er^{3+}:YCl_3$ beim optischen Pumpen des $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$-Überganges

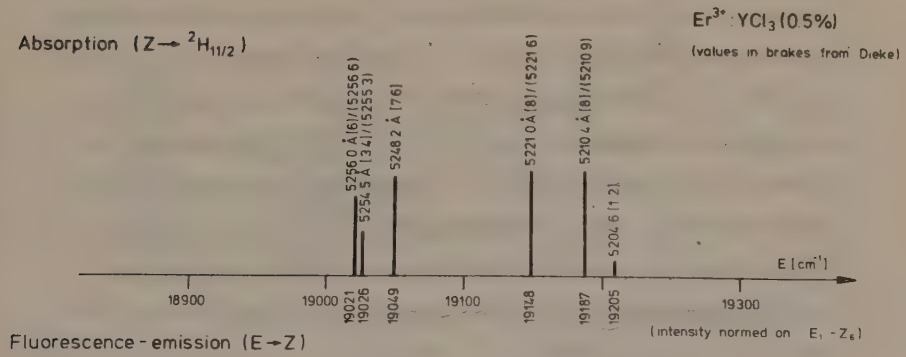


Abb. 11: Absorptions- und Emissionsspektrum von $Er^{3+}:YCl_3$

gleich mit den von RACKESTRAW und DIEKE[11] tabellierten Wellenlängen sowie den angegebenen Intensitäten (Abb. 11). Der $E_1 \rightarrow Z_6$-Übergang ist bei DIEKE mit der Stärke [9] angegeben, in meinen Messungen wurden alle Intensitäten auf diesen Übergang normiert, wobei er die Oszillatorenstärke [10] erhielt. Es ist ersichtlich, daß sowohl die Absorptions- wie auch die Emissionslinien gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Es besteht lediglich eine systematische Abweichung, ca. 0.3 Å zu größeren Wellenlängen hin. Die Halbwertsbreite τ des $E_1 \rightarrow Z_6$-Überganges beträgt $\tau = 0.4$ Å.

Legt man nun parallel zur c-Achse des Kristalls ein externes Magnetfeld $\underline{H}$ an, so spalten die kramersentarteten Niveaus auf. Im Z_1-Zustand sind die Komponenten des Aufspaltungsfaktors $g_{\parallel} = g_z$ (innerhalb der kristallographischen a-b-Ebene) und $g_{\perp}$ bekannt[11]. Die Werte betragen $g_{\parallel} = 7.19$ und $g_{\perp} = 7.68$. Die entsprechenden Größen für das E_1-Niveau kommen ebenfalls aus optischen Messungen und sind $g_{\parallel}^{ex} = 3.75$ und $g_{\perp}^{ex} = 3.25$. Aufgrund der großen Spin-Bahn-Kopplung sind die 8 spinentarteten Grundzustandsniveaus stark durchmischt. Da der Aufspaltungsfaktor für Z_6 größer als der für E_1 ist, können die einzelnen Zeeman-Übergänge, wie im linken Teil von Abb. 12 eingezeichnet, identifiziert werden. Entsprechend Gleichung (14) gilt für E_1 mit $\underline{H} \| \underline{c}$ ($\Theta = 0^o$)

$$E_{1,2}^{ex} = \pm 1/2 \mu_B \cdot H \cdot g_z \qquad (^{ex} \text{ bedeutet angeregter Zustand})$$

$$\rightarrow \Delta E^{ex} = 4.67 \cdot 10^{-2} \cdot 3.7 \cdot H[\text{kOe}]\ \text{cm}^{-1} = 0.17 \cdot H[\text{kOe}]\ \text{cm}^{-1} \qquad (64)$$

Für Z_6 gilt etwa ($\underline{H} \| \underline{c}$)

$$\Delta E^{ex} \approx 1.9 \cdot \Delta E \qquad (65)$$

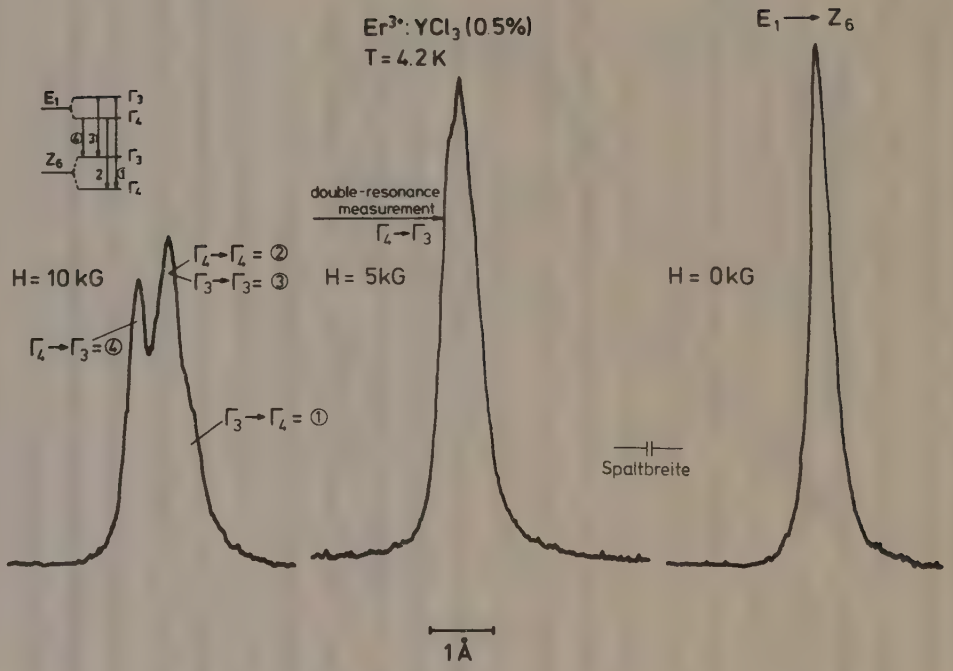


Abb. 12: Zeemanaufspaltung des $E_1 \rightarrow Z_6$-Übergangs in $Er^{3+}:YCl_3$ ($\underline{H} \| \underline{c}$)

Die Grundzustandsaufspaltung ist also etwa 2 mal so groß wie die Aufspaltung des angeregten Zustandes. Die Mikrowellenquanten haben eine Energie von 0.8 cm^{-1} ($\hat{=}$ 24 GHz). Bei der für paramagnetische Resonanzabsorption in E_1 erforderlichen Feldstärke von $H \approx 5$ kOe haben die beiden äußeren Zeeman-Linien (s. Abb. 12) einen Abstand von etwa 2.4 cm^{-1}. Das entspricht bei einem λ von $\lambda = 5548$ Å einer Wellenlängendifferenz von ungefähr $\Delta\lambda \approx 0.7$ Å. Da die Linienbreite eines einzelnen Zeeman-Übergangs bereits ca. 0.4 Å beträgt, sind deshalb die vier Linien ① bis ④ bei dieser Feldstärke auch nicht auflösbar. Erst bei erheblich größeren Feldstärken werden wir diese separieren können. In Abbildung 12 ist dies ersichtlich. Erst bei einem $H \gtrsim 10$ kOe beginnt man, die einzelnen Zeeman - Komponenten zu sehen. Die Linie ④ entspricht dem Übergang des unteren angeregten Niveaus Γ_4^{ex} in den energetisch am höchsten liegenden Grundzustand Γ_3 und ist am weitesten getrennt von den übrigen Linien. Der mittlere Peak enthält gleichzeitig die $\Gamma_3^{ex} \rightarrow \Gamma_3$ und $\Gamma_4^{ex} \rightarrow \Gamma_4$ Übergänge. Diese Fluoreszenzlinien kommen von je einer anderen Zeeman-Komponente des E_1-Zustandes. Da die Mikrowellenabsorption in E_1 zur Besetzungszahlabnahme von Γ_4^{ex} und zu einer -Zunahme von Γ_3^{ex} führt, wird die Intensität dieser unaufgelösten Linie in etwa konstant bleiben. Es scheint deshalb der Übergang $\Gamma_4^{ex} \rightarrow \Gamma_3$ am geeignetsten für unsere Messungen zu sein. Das mittlere Spektrum in Abb. 12 zeigt dann auch die ungefähre Stellung des Spektrographen, bei der die Experimente durchgeführt worden sind. Die Größe des EPR-Effektes ist von dieser Stellung abhängig. Deshalb wurde stets die Photonenzählrate während der Messung überwacht und,wenn nötig, der Spektrograph neu nachjustiert.

Die Änderung der Fluoreszenzintensität des $\Gamma_4^{ex} \rightarrow \Gamma_3$-Übergangs als Funktion des externen Magnetfeldes $\underline{H}$ bei Mikrowellenabsorption im angeregten E_1-

Zustand zeigt Abbildung 13:

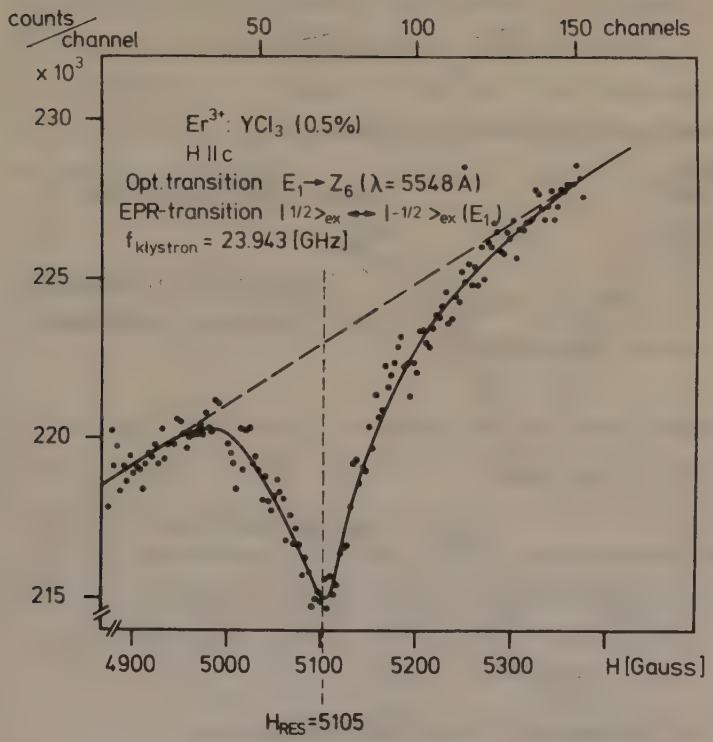


Abb. 13: EPR-Signal bei T = 1.6 °K

Der schräge Untergrund rührt von der Shift der Zeeman-Komponente $\Gamma_4^{ex} \rightarrow \Gamma_3$ als Funktion von $\underline{H}$ her. Wenn $I = f(\underline{H})$ den Zusammenhang zwischen dem Magnetfeld und der Fluoreszenzintensität I allein aufgrund der Mikrowellenabsorption angibt, $f'(\underline{H})$ dagegen die gemessene Kurve repräsentiert und wir davon ausgehen, daß der Untergrund sich linear mit $\underline{H}$ ändert, so gilt

$$f'(\underline{H}) = f(\underline{H}) \cdot (c \cdot \underline{H} + a) \qquad (66)$$

Aus Abb. 13 folgt für a = 218.380 $\frac{\text{counts}}{\text{channel}}$

$$c = \frac{9690}{152} = 63.7 \frac{\text{counts}}{\text{channel} \cdot \text{Oe}}.$$

Die entfaltete Kurve f($\underline{H}$) ist in Abb. 14 zu sehen.

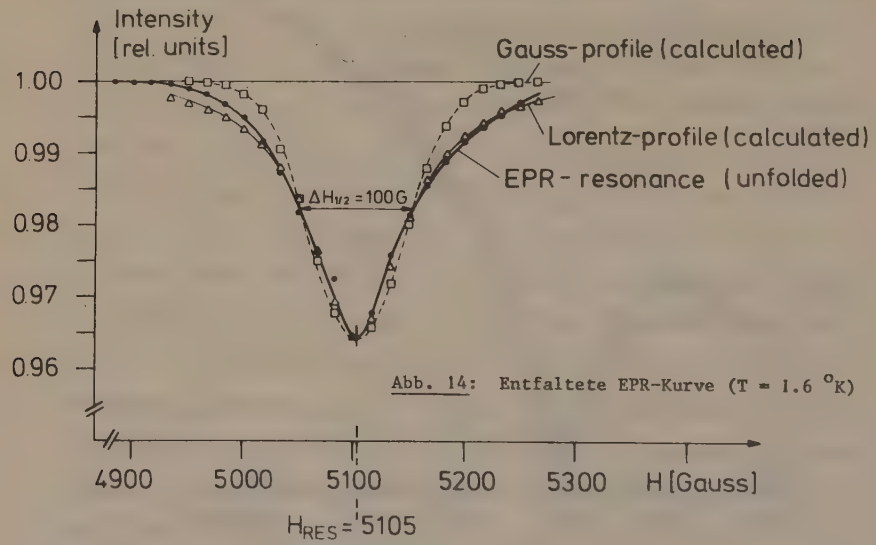


Abb. 14: Entfaltete EPR-Kurve (T = 1.6 °K)

Wenn f($\underline{H}$) einem Lorentz-Profil genügen würde, müßte gelten

$$f(\underline{H})_{\text{Lorentz}} = \frac{f(H_{\text{Res}})}{1 + a^2(H_{\text{Res}} - \underline{H})^2}; \quad a = \frac{2}{\Delta H_{1/2}} \tag{67}$$

oder im Gauss-Fall

$$f(\underline{H})_{\text{Gauss}} = f(H_{\text{Res}}) \cdot \exp\{-b^2(H_{\text{Res}} - \underline{H})^2\}; \quad b = \frac{1.665}{\Delta H_{1/2}} \tag{68}$$

Beide Profile sind in Abb. 14 eingezeichnet. Wir sehen daraus, daß die EPR-Linienform mehr einem Lorentzprofil gleicht. Deshalb ist anzunehmen,

daß die relativ große Linienbreite von $H_{1/2}$ = 100 Oe aufgrund dynamischer Relaxationsprozesse zustande kommt, denn die Linienform wird bestimmt von der Art der Wechselwirkung des Spinsystems mit seiner Umgebung, während die Linienbreite von der Stärke der WW abhängt. Wenn die Resonanz so langsam durchfahren wird, daß das Spinsystem sich stets im thermischen Gleichgewichtszustand befindet, sollte die MW-Sättigungsfeldstärke gegeben sein[20] durch

$$H_r = \frac{1}{\gamma}\{T_1 \cdot T_2\}^{-\frac{1}{2}} \qquad T_1 = \text{Spin-Gitter-Relaxation} \qquad (69)$$

$$T_2 = \text{Spin-Spin-Relaxation}$$

$$\gamma = \frac{e}{2mc}$$

Es gibt einen ganzen Katalog von Ursachen für Linienverbreiterungen, der z.B. von PORTIS[21] angegeben worden ist. Da unsere Resonanz jedoch homogen verbreitert ist, spricht viel für eine starke Spin-Spin-Wechselwirkung. Da die Spin-Gitter-Relaxation T_1 aufgrund der tiefen Temperatur sehr langsam erfolgt (s. weiter unten), nehmen wir nur T_2 als die die Linienbreite bestimmende Zeit an. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich mit

$$f(\omega-\omega_o) = \frac{T_2/\pi}{1 + (\omega-\omega_o)^2 \cdot T_2^2} \qquad \text{(Lorentz)} \qquad (70)$$

die Bestimmungsgleichung

$$T_2 = \frac{h}{\mu_B \cdot g \cdot \Delta H_{1/2}} \qquad (71)$$

Nach (71) berechnet sich in unserem Fall T_2 zu $T_2 = 4 \cdot 10^{-10}$ sec und mit (69) und (62) $T_1 \lesssim 3 \cdot 10^{-4}$ sec.

Anmerkung: Die Annahme, daß eine starke dipolare Wechselwirkung zwischen den Spins der verschiedenen paramagnetischen Ionen zu der großen

Linienbreite führt, scheint richtig zu sein. Messungen aus neuester Zeit mit einer auf ca. 0.1% reduzierten Er^{3+}-Konzentration führen auf ein $\Delta H_{1/2}$ von nur noch $\Delta H_{1/2} \approx 65$ Oe.

Die Winkelabhängigkeit der Resonanzfeldstärke $\underline{H}_{Res}$ von der Orientierung des Kristalls ist in Gleichung (14) angegeben. Für den Wert des g-Tensors in einer definierten Richtung folgt damit

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2\Theta + (g_x^2 \cos^2\phi + g_y^2 \sin^2\phi) \cdot \sin^2\Theta \qquad (72)$$

$$g_{\parallel} \triangleq g_z$$

Die Resonanzfeldstärke H_{Res} wurde jeweils bei unterschiedlichem Drehwinkel des Magneten gemessen.

Da bei dieser Rotation sich nur $\Theta = (\sphericalangle(\underline{c},\underline{H}))$ verändert, ϕ hingegen stets konstant bleibt, entspricht die Fitkurve (Abb. 15) der Funktion

$$H = \Delta E \cdot \left[\mu_B \cdot \{g_{\parallel}^2 \cos^2\Theta + \text{const.} \cdot \sin^2\Theta\}^{1/2}\right]^{-1} \qquad (73)$$

mit $\Delta E = 0.798\ cm^{-1} \triangleq \nu = 23.943$ GHz

und der Wert von g als Funktion von O einem Kegelschnitt. Eine solche Kurve zweiter Ordnung wurde deshalb in Abbildung (15) den Meßpunkten angepaßt (mit Hilfe HEWLETT-PACKARD, Tischcomputer). Daraus ergeben sich die Werte (s. Abb. 16)

$g_{\parallel} = 3.35$ $(\Theta = 0^{\circ},\ \phi \approx 0)$

$g_{\perp} = 2.86$ $(\Theta = 90^{\circ},\ \phi \approx 0)$ (extrapoliert)

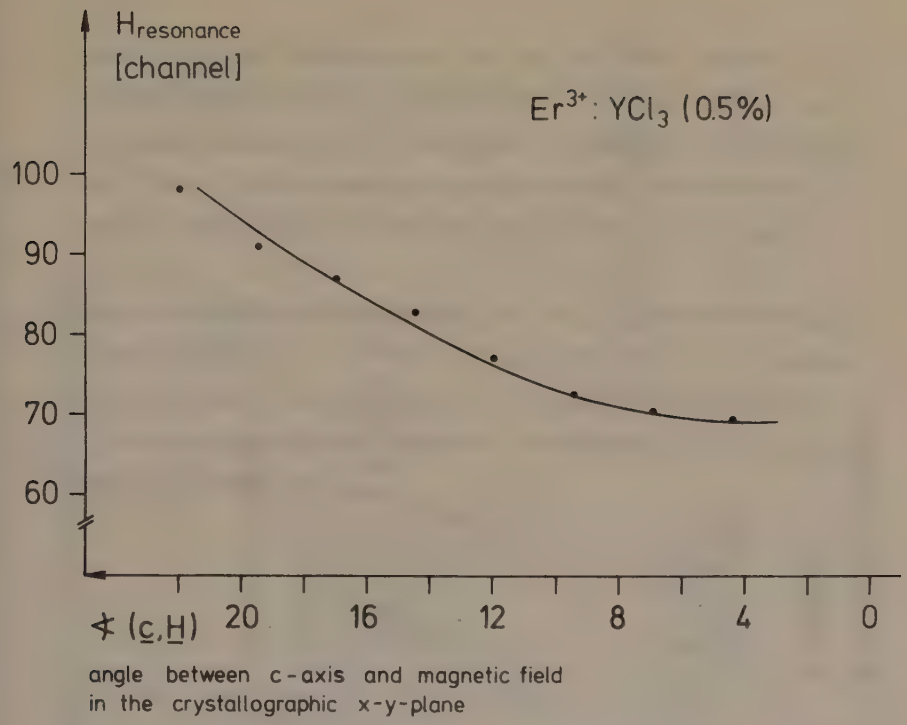


Abb. 15: Zeeman-Aufspaltung des $E_1 \rightarrow Z_6$-Übergangs in $Er^{3+}:YCl_3$ ($\underline{H} \| \underline{c}$)

Der Winkel ϕ konnte mit meiner experimentellen Anordnung während der Messung nicht variiert werden. Er wurde deshalb lediglich beim Justieren unter dem Polarisationsmikroskop zu Null gemacht. $g_{\|}$ braucht daher nicht exakt die z-Richtung des g-Tensors in der kristallographischen x-y-Ebene zu sein. Jedoch dürfte in etwa $\phi = 0^{\circ} \pm 2^{\circ}$ betragen. Die errechneten g-Werte sollten damit bis auf die angegebene Dezimalstelle genau sein. $g_{\|}$ ist eine Hauptachse des g-Tensors, $g_{\perp}$ dagegen nicht notwendigerweise. Im Grundzustand jedoch entspricht $g_{\perp} \approx g_x(v)$ [11]. Um die Komponenten g_x und g_y exakt festlegen zu können, muß der Kristall um eine weitere, ortho-

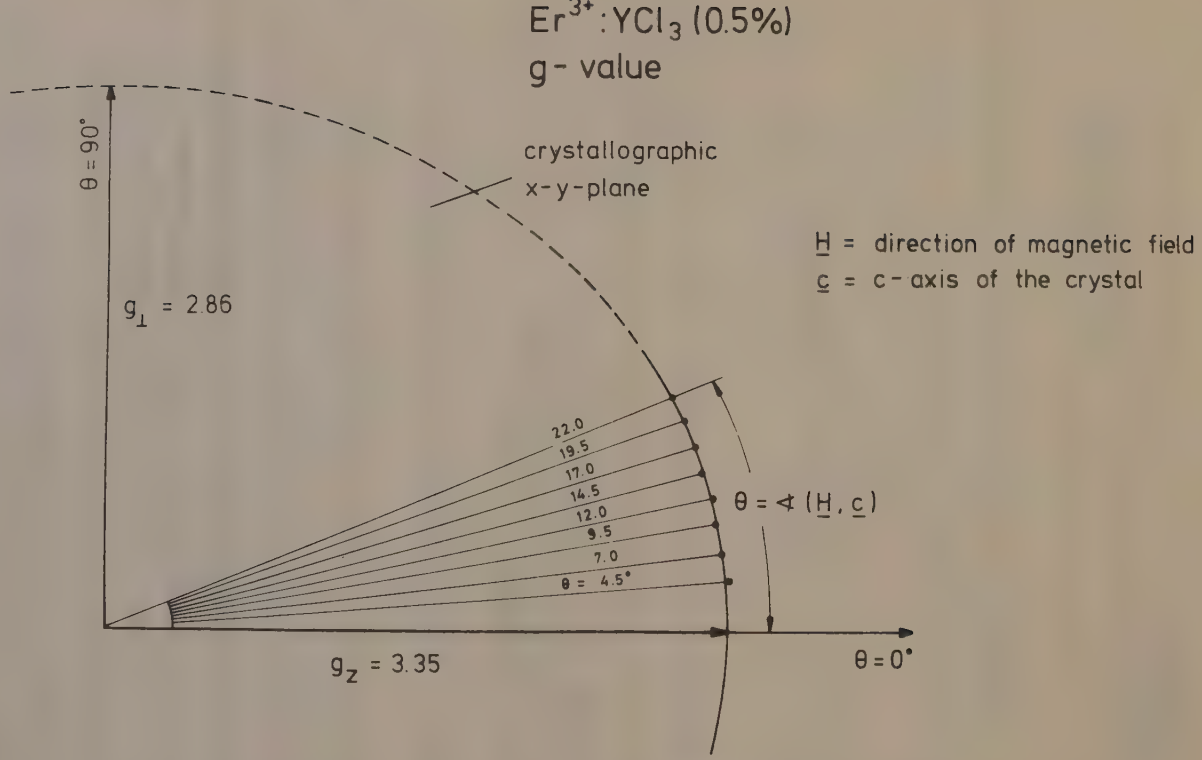


Abb. 16: Werte des g-Tensors in der kristallographischen x-y-Ebene

gonale Achse gedreht werden können. Das ist aber bei dem optisch transparenten Resonator nicht so ohne weiteres möglich, da als weitere Drehachse nur diejenige parallel zur optischen Achse in Frage kommt, weil die Proben nur in dünnen Plättchen vorliegen und deshalb aus Gründen der Fluoreszenzintensität nur senkrecht zur Spaltebene durchstrahlt werden können.

Sollte die Kenntnis der Wellenfunktion |a>, |b> und deshalb die Mischungskoeffizienten α, β, γ, δ (s. Seite 18) des E_1-Zustandes z.B. für eventuell zukünftige Hyperfeinuntersuchungen wichtig werden, müßte der Kristall um 90^o verdreht umgeklebt und durch mehrere Versuchsreihen die weiteren Achsen vermessen werden.

5.2 Spin-Gitter-Relaxation

Die folgende Skizze veranschaulicht die dynamischen Prozesse, die während der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit gleichzeitig ablaufen:

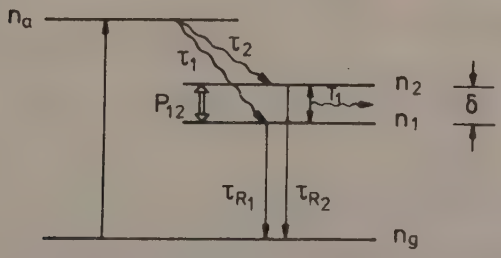


Abb. 17: Dynamisches Modell zur Spin-Gitter-Relaxationsmessung

Das Absorptionsband n_a wird vom Grundzustand n_g her besetzt. Durch strahlungslose Übergänge mit den charakteristischen Zeiten τ_1 und τ_2 werden sodann die Zeeman-Niveaus n_1 und n_2 bevölkert. Von jedem dieser Terme erfolgt Fluoreszenzemission beim Übergang in den Grundzustand. Zwischen n_1 und n_2 erfolgt der Spin-Gitter-Relaxationsprozeß mit der charakteristischen Zeit T_1; dem entgegen läuft die Umbesetzung aufgrund der Absorption von Mikrowellenquanten mit der Übergangswahrscheinlichkeit P_{12} sec^{-1}.
Für die Bilanzgleichungen können wir schreiben:

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_{R_2}} + \frac{n_a}{\tau_2} - (n_2-n_1)\cdot P_{12} - \frac{n_2-N_2}{T_1} \tag{74}$$

N_2 bedeutet dabei die ungestörte Boltzmannbesetzung des oberen Zeeman-Niveaus, n_2 dagegen die tatsächlich vorherrschende. Weiter gilt

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_{R_1}} + \frac{n_a}{\tau_1} + (n_2-n_1)\cdot P_{12} - \frac{N_2-n_2}{T_1} \tag{75}$$

Im Gleichgewichtszustand ist

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0 \tag{76}$$

$$\rightarrow \frac{n_2}{\tau_{R_2}} + \frac{n_a}{\tau_2} + (n_2-n_1)\cdot P_{12} - \frac{n_2-N_2}{T_1} - \frac{n_1}{\tau_{R_1}} + \frac{n_a}{\tau_1} - (n_2-n_1)\cdot P_{12} - \frac{N_2-n_2}{T_1} = 0$$

$$\rightarrow \frac{n_1}{\tau_{R_1}} + \frac{n_2}{\tau_{R_2}} = n_a\left(\frac{1}{\tau_1}+\frac{1}{\tau_2}\right) \tag{77}$$

Nehmen wir an, daß das in Abb. 17 skizzierte System abgeschlossen ist, d.h. die Teilchenzahl bleibt erhalten und $\tau_1 = \tau_2 = \tau$, $\tau_{R_1} = \tau_{R_2} = \tau_R$, wobei $\tau \ll \tau_R$, dann gilt

$$n_1 + n_2 = \text{const.} \tag{78}$$

unabhängig von den Größen von T_1 und P_{12}. In diesem Fall reduzieren sich (74) und (75) zu ungekoppelten Differentialgleichungen. Zur Bestimmung des Intensitätsverlaufes der Fluoreszenz nach An- oder Abschalten der Mikrowelle sowie nach An- bzw. Abschalten des Pumplichtes genügt es daher, nur eine Gleichung, z.B. (74) zu betrachten:

a. Abschalten der Mikrowelle

$$\frac{dn_2}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_R}+\frac{1}{T_1}\right)n_2 + \frac{n_a}{\tau} + \frac{N_2}{T_1}$$

$$n_2(t) = \{n_2(0) - n_2(\infty)\}\cdot\exp\{-\left(\frac{1}{\tau_R}+\frac{1}{T_1}\right)\cdot t\} + n_2(\infty) \tag{79}$$

$n_2(0)$ bedeutet die Besetzungszahl zum Zeitpunkt des Ausschaltens t=0, $n_2(\infty)$ die neue Gleichgewichtsbesetzung nach hinreichend langer Zeit nach der Störung. Die Besetzungszahl und damit das Fluoreszenzsignal relaxiert also mit der Zeitkonstanten τ_{AUS}

$$\tau_{AUS} = \frac{1}{1/\tau_R+1/T_1} = \frac{T_1\cdot\tau_R}{\tau_R+T_1} \tag{80}$$

b. Anschalten der Mikrowelle:

$$\frac{dn_2}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_{R_2}}+\frac{1}{T_1}\right)n_2 + \frac{n_a}{\tau} + \frac{N_2}{T_1} - (n_2-n_1)\cdot P_{12}$$

$$\rightarrow\ n_2(t) = \{n_2(0) - n_2(\infty)\}\cdot\exp\{-(1/\tau_R+1/T_1+2P_{12})\cdot t\} + n_2(\infty)$$

$$\rightarrow\ \tau_{EIN} = \frac{1}{1/\tau_R+1/T_1+2P_{12}} \tag{81}$$

Aus den Gleichungen (80) und (81) ist zu ersehen, daß die Zeitkonstante τ, mit der das Fluoreszenzlicht dem neuen Gleichgewichtszustand nach An- bzw. Abschalten der Mikrowelle zustrebt, einmal nur von den Zeiten τ_R und T_1 abhängt, zum anderen jedoch zusätzlich noch von P_{12}. Man benutzt deshalb nur den Ausschaltvorgang für die Messungen.

In (80) kommen drei Größen vor. τ_{AUS} wird gemessen, T_1 wollen wir bestimmen. Es muß deshalb noch τ_R bekannt sein. Ähnliche Differentialgleichungen wie sie (80) und (81) darstellen, können dafür aufgestellt werden, daß das Pumplicht an- bzw. abgeschaltet wird. Beim Abschaltvorgang geht die Fluoreszenz wieder mit einer e-Funktion, jedoch mit der Zeitkonstanten τ_{R_1} bzw. τ_{R_2}, gegen Null. Voraussetzung für die Gültigkeit von (80) ist jedoch die Bedingung $\tau_{R_1} = \tau_{R_2} = \tau_R$. Durch Messungen der Abklingzeiten nach Abschalten des Pumplichtes konnte diese Gültigkeit bestätigt werden. τ_R erwies sich auch als temperaturunabhängig im Bereich $1.6\ ^{\circ}K \leq T \leq 2.1\ ^{\circ}K$. Abb. 18 zeigt diesen zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz. In der darauf folgenden Abb. 19 ist der Logarithmus der Lichtintensität über der Zeit aufgetragen. Man sieht, daß der Fluoreszenzverlauf sehr gut einer Exponentialfunktion entspricht. τ_R bestimmt sich daraus zu

$$\tau_R = 1.62 \pm 0.02 \text{ msec} \qquad (82)$$

Wird jetzt der Kristall kontinuierlich gepumpt und dagegen die Mikrowelle moduliert, ergibt sich ein Intensitätsverlauf, wie er in Abb. 20 dargestellt ist. Die Kurven wurden jeweils mit einer e-Funktion gefittet und daraus τ_{AUS} in Abhängigkeit von der Temperatur T des Heliumbades bestimmt. Mit Hilfe von Gleichung (80) kann schließlich T_1 als Funktion von T berechnet werden.

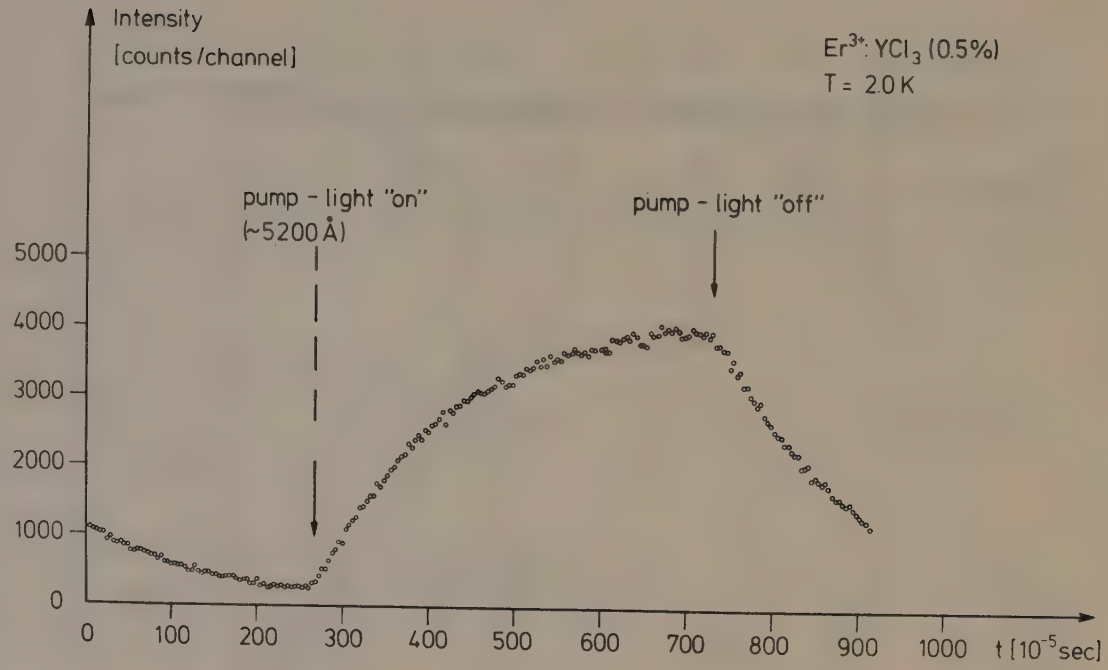


Abb. 18: Verlauf der Fluoreszenzintensität nach An- bzw. Abschalten des Pumplichtes

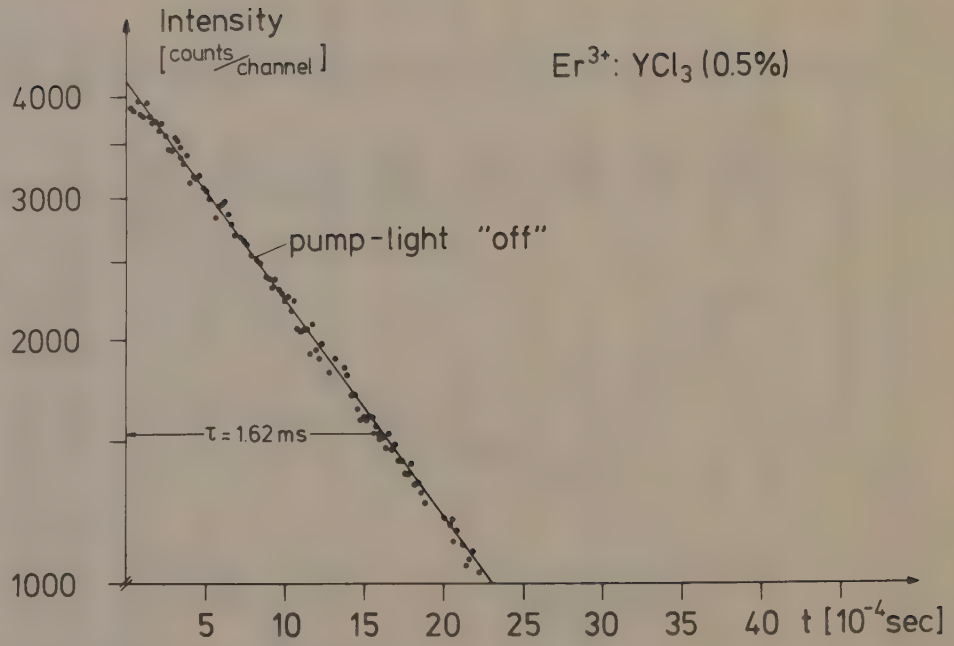


Abb. 19: Logarithmus der Fluoreszenzintensität als Funktion von t nach Abschalten des Pumplichtes

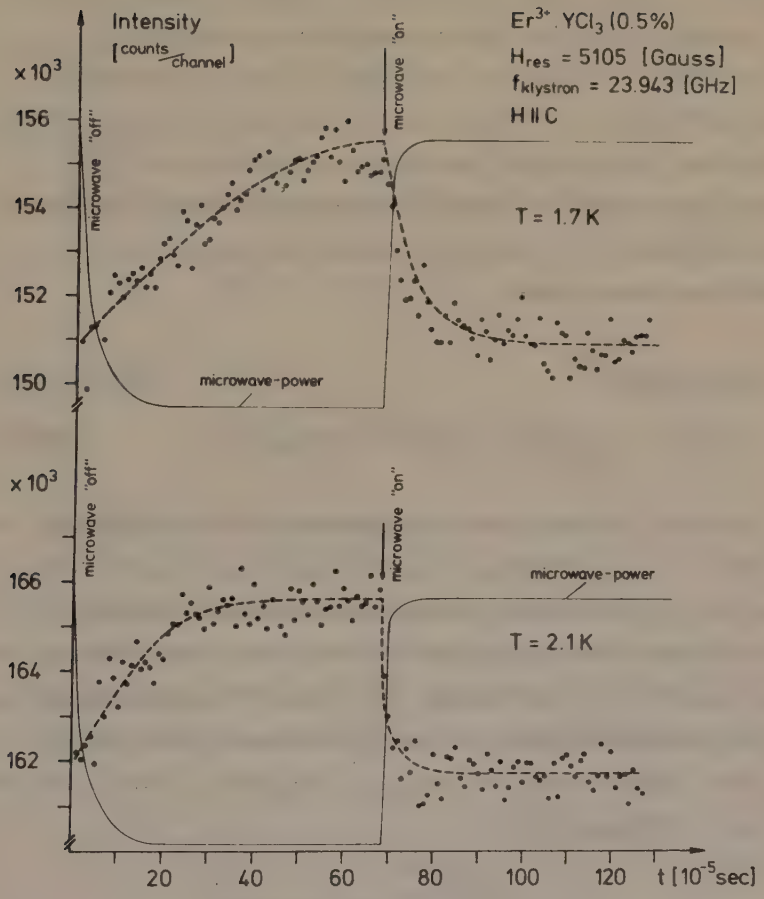


Abb. 20: Verlauf der Fluoreszenzintensität nach An- bzw. Abschalten der Mikrowelle

Spin-Gitter-Relaxationsprozesse wurden in den klassischen Arbeiten von WALLER[22], HEITLER und TELLFR[23], VAN VLECK[24], KRONIG[25], u.a. behandelt. Die dominierende Spin-Gitter-Wechselwirkung eines paramagnetischen Ions mit dem Kristall wird danach auf eine thermische Modulation des Kristallfeldes zurückgeführt. Die Theorie sagt, daß bei sehr niedrigen Temperaturen T_1 durch den "direkten Prozeß" und bei höheren Temperaturen durch den Raman-Prozeß bestimmt wird. ORBACH[26] fand für die Salze der SE im mittleren Temperaturbereich einen weiteren Relaxationsprozeß, den Resonanz-Raman-Prozeß (Orbach-Prozeß).

a. Direkter Prozeß[27]:

$$T_{1d}^{-1} = \frac{3}{2\pi\rho v^5 \hbar}\left(\frac{\delta}{\hbar}\right)^3 \sum_{nm} \left|\langle a|v_n^m|b\rangle\right|^2 \cdot K' \cdot \operatorname{ctgh}\left(\frac{\delta}{2kT}\right) \qquad (83)$$

(ρ = Dichte des Kristalls, v= Schallgeschwindigkeit, $\mathcal{H}_c' = \varepsilon \sum_{nm} v_n^m$ mit $\mathcal{H}_c'$ = die Störung des Kristallfeldhamiltonian $\mathcal{H}_c$ aufgrund thermischer Verschiebungen um ε.) Dieser Ausdruck ergibt sich aus der phänomenologischen Theorie für zwei Nicht-Kramerszustände. Sind $|a\rangle$ und $|b\rangle$ jedoch spinentartet, verschwindet das Matrixelement in 1. Ordnung Störungsrechnung und man muß Zustandsmischungen mit den nächsten kramersentarteten Zuständen $|c\rangle$ und $|d\rangle$ berücksichtigen, die sich um den Energiebetrag Δ entfernt befinden mögen. In diesem Fall gilt

$$T_{1d}^{-1} = \frac{3}{2\pi\rho v^5 \hbar}\left(\frac{\delta}{\hbar}\right)^3 \left(\frac{2\mu_B \cdot \lambda}{\Delta}\right)^2 \sum_{nm} \left|\langle a|H \cdot J|c\rangle\langle c|v_n^m|b\rangle + \langle a|v_n^m|c\rangle\langle c|H \cdot J|b\rangle\right|^2 \cdot K' \cdot \operatorname{ctgh}\left(\frac{\delta}{2kT}\right) \qquad (84)$$

Für beide Fälle kann jedoch bei festem δ und Δ der Zusammenhang

$$T_{1d}^{-1} = K(\delta,\Delta)\cdot \mathrm{ctgh}\left(\frac{\delta}{2kT}\right) \tag{85}$$

angegeben werden.

b. Orbach-Prozeß:

Für den Orbach-Prozeß findet man als Ergebnis der Theorie

$$T_{1O}^{-1} = B\cdot \exp\{-\Delta/kT\}\,. \tag{86}$$

c. Raman-Prozeß:

Hier gilt

$$T_{1R}^{-1} = c\cdot T^{9(7)}. \tag{87}$$

Bei sehr tiefen Temperaturen dominiert der direkte Prozeß.

Um festzustellen, welcher Relaxationsprozeß in unserem Fall vorherrscht, wurde der funktionelle Zusammenhang zwischen T_1 und der Badtemperatur T gesucht. Aus Abb. 21 sieht man, daß der direkte Prozeß, wie erwartet, vorherrscht. Der Faktor K aus Gleichung (85) errechnet sich zu $K = 280 \pm 10$. Damit gilt:

$$T_{1d}^{-1} = (280 \pm 10)\cdot \mathrm{ctgh}\left(\frac{\delta}{2kT}\right). \tag{88}$$

Ein Vergleich der so bestimmten Zeiten T_1 mit den theoretisch berechenbaren erweist sich deshalb als schwierig, weil einmal die makroskopischen Größen v und ρ nicht vorliegen und zum anderen die Zustandsfunktionen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ nicht genau bekannt sind. Wir müßten für die letzteren, wie auf Seite 18 ausgeführt, die Mischungskoeffizienten kennen. Diese konnten aber nicht

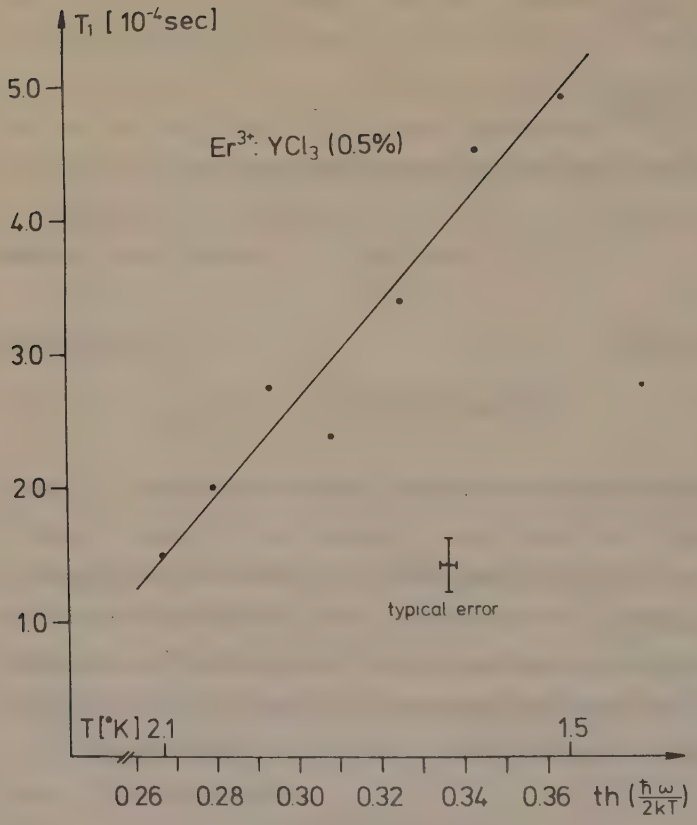


Abb. 21: Spin-Gitter-Relaxationszeit als Funktion der Bad-Temperatur

festgelegt werden, da nicht alle drei Hauptachsen des g-Tensors ermittelbar waren. Eine solche rechnerische Bestätigung ist aber auch nicht allzu aussagekräftig, da diese Spin-Gitter-Theorien nur phänomenologischen Charakter besitzen.

Ein interessantes Projekt dagegen wäre, die Hyperfeinaufspaltung im E_1-Zustand zu sehen, wenn das Erbium Isotop 167 in YCl_3 eingebaut wäre. Die bisherige Linienbreite von $\Delta H_{1/2}$ = 100 Oe ist jedoch zu groß, um die Hyperfeinwechselwirkung auflösen zu können. Wie weiter oben ausgeführt wurde, scheint dieses große $\Delta H_{1/2}$ jedoch von einer starken Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Er^{3+}-Ionen untereinander herzukommen. Eine Reduzierung der Er^{3+}-Dotierung müßte dann $H_{1/2}$ verkleinern. Gleichzeitig jedoch nimmt damit die Fluoreszenzintensität ab, was zu einer Verlängerung der Meßzeiten führt, wenn man das gleiche Signal-Rausch-Verhältnis behalten möchte. Neue Experimente (mit 0.1% Er^{3+}, $\Delta H_{1/2} \approx 65$ Oe) lassen jedoch die Hoffnung zu, daß eine Messung der Hfs doch gelingen könnte.

6. $^4A_2 \rightarrow \bar{E}(^2E)$ CROSS RELAXATION IM RUBIN

6.1 Änderung der Fluoreszenzintensität aufgrund von Mikrowellenabsorption im Grund- und im angeregten Zustand von $Cr^{3+}:Al_2O_3$-

Wird der Rubin im Bereich der $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ und $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ Übergänge gepumpt, beginnt er intensiv zu fluoreszieren. Bis zu Temperaturen der flüssigen Luft herunter (77 ^oK) können beide R-Linien (R_1,R_2) beobachtet werden. Bei tieferen Temperaturen verschwindet jedoch R_2, da das $2\bar{A}(^2E)$-Niveau nur noch verschwindend gering besetzt ist. Der R_1-Übergang liegt bei $\lambda \approx 6934$ Å und besitzt eine Halbwertsbreite $\tau \approx 0.2$ Å. Die Nullfeldaufspaltung des $^4A_2$-Zustandes ist 0.38 $cm^{-1} \triangleq \Delta\lambda \approx 0.19$ Å. Ohne externes Magnetfeld kann diese Nullfeldaufspaltung gerade noch aufgelöst werden.

Schaltet man nun das externe Feld ein, wird die Spinentartung in $^4A_2$ und $\bar{E}(^2E)$ aufgehoben, und es sind vier Zeeman-Komponenten zu beobachten. Fig. 22 zeigt diese Aufspaltung für den Fall $\underline{H} \| \underline{c}$. Bei Feldern $H \leq 10$ kOe erscheint jedoch nur der Übergang $|-1/2>_{ex} \rightarrow |-3/2>_g$ aufgelöst, die drei anderen Linien innerhalb des Kreises können nicht getrennt werden. Entsprechend den von SUGANO und TANABE[13] gerechneten Auswahlregeln sollten diese jedoch aufgrund ihrer verschiedenen Polarisation unterscheidbar sein. Es zeigt sich aber, daß dies nur bedingt möglich ist. Während für den Rubin mit einer Cr^{3+}-Konzentration von 293 ppm Cr^{3+}/Al^{3+} überhaupt kein Unterschied zwischen σ^+ und σ^- zu verzeichnen war, ist der Polarisationsgrad bei dem extrem schwach dotierten Rubin (6 ppm) sehr groß. Die Spektren in Abb. 23 zeigen dies deutlich.

Als Ursache dafür, daß bei höheren Cr^{3+}-Konzentrationen die Polarisation verloren geht, wäre zunächst einmal denkbar, daß die Kristalle mit zuneh-

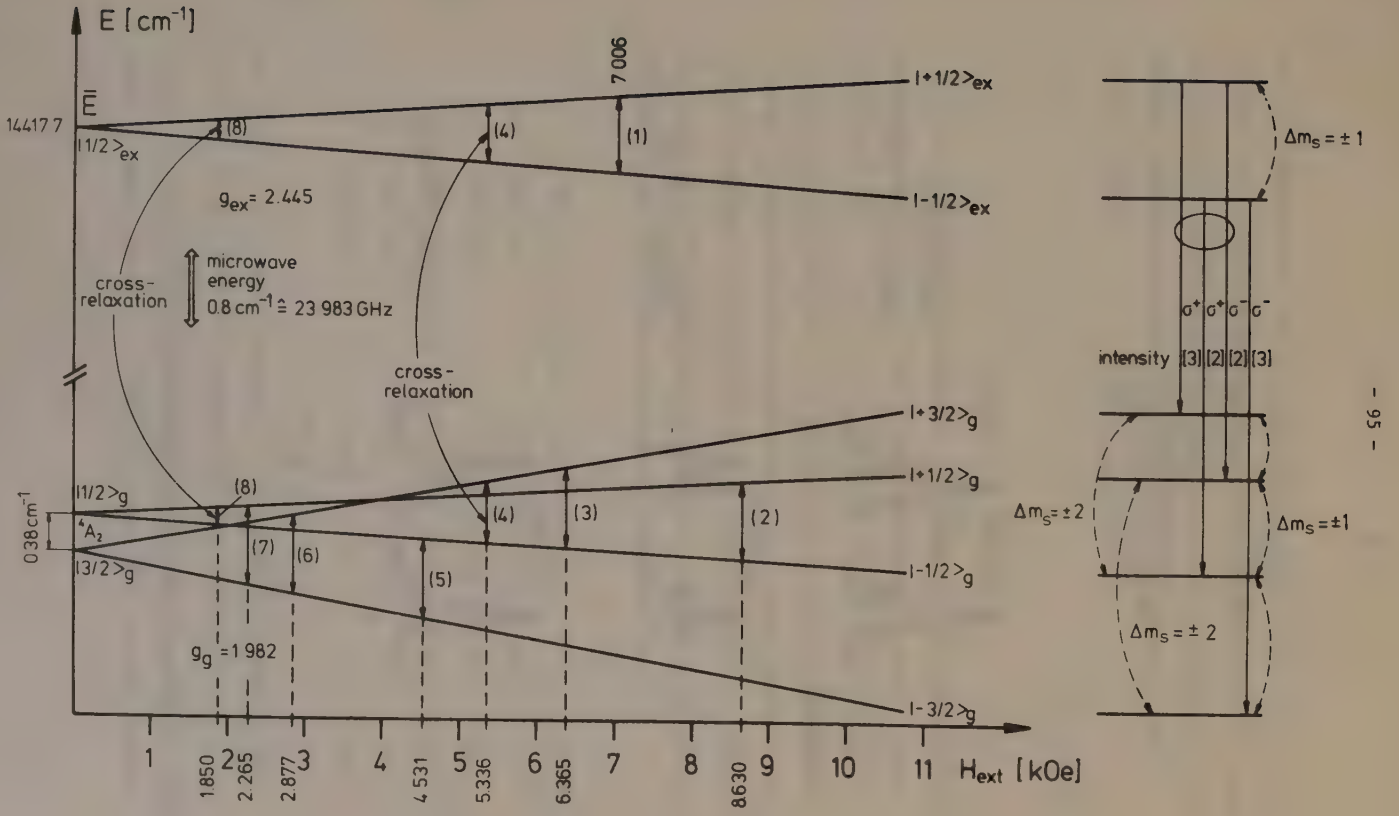
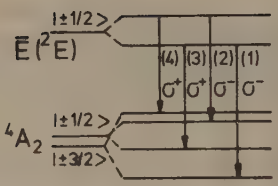


Abb. 22: Zeeman-Aufspaltung im $^4A_2$- und $\bar{E}(^2E)$-Niveau von $Cr^{3+}:Al_2O_3$ ($\underline{H}||\underline{c}$)



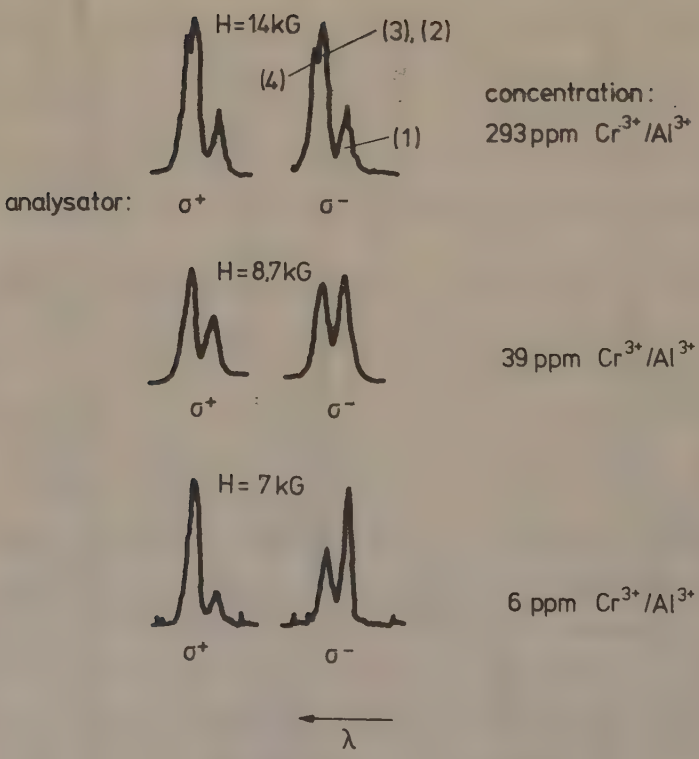


Abb. 23: Polarisation der Fluoreszenzübergänge in $Cr^{3+}:Al_2O_3$

mender paramagnetischer Verunreinigung schlechter werden. Dagegen spricht jedoch, daß in allen drei Fällen die Nullfeldaufspaltung des $^4A_2$-Zustandes noch optisch aufgelöst werden konnte, d.h. die Fluoreszenzübergänge hatten in allen Fällen eine kleine Linienbreite, was ein Maß für die Güte der Rubine darstellt.

Die Änderung der Fluoreszenzemission wird demnach zweckmäßigerweise durch Beobachtung des $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_g$-Überganges gemessen werden. In den Gleichungen (41) ist die Energielage der Kristallfeldterme in Abhängigkeit von $\underline{H}$ angegeben, für den Fall $\underline{H} \| \underline{c}$. Mit der Mikrowellenfrequenz $\nu = 23.983$ GHz ist der Wert für ΔE entsprechend $\Delta E = \hbar\omega = h\nu = 0.8\ cm^{-1}$ vorgegeben. Die dazugehörigen Resonanzfeldstärken für mikrowelleninduzierte Übergänge sowohl zwischen den 4 Grundzustandskomponenten als auch für das $\bar{E}(^2E)$-Niveau errechnen sich danach zu:

$$
\begin{aligned}
H_1 &= 7006\ \text{Oe} \ \hat{=}\ \text{Übergang}\ |-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |+1/2\rangle_{ex} \ \hat{=}\ \Delta m_s = \pm 1 \\
H_2 &= 8630\ \text{Oe} \qquad\quad |-1/2\rangle_g \rightarrow |+1/2\rangle_g \qquad \Delta m_s = \pm 1 \\
H_3 &= 6365\ \text{Oe} \qquad\quad |-1/2\rangle_g \rightarrow |+3/2\rangle_g \qquad \Delta m_s = \pm 2 \\
H_5 &= 4531\ \text{Oe} \qquad\quad |-3/2\rangle_g \rightarrow |-1/2\rangle_g \qquad \Delta m_s = \pm 2 \\
H_6 &= 2877\ \text{Oe} \qquad\quad |-3/2\rangle_g \rightarrow |+3/2\rangle_g \qquad \Delta m_s = \pm 3 \\
H_7 &= 2265\ \text{Oe} \qquad\quad |-3/2\rangle_g \rightarrow |+1/2\rangle_g \qquad \Delta m_s = \pm 2
\end{aligned}
\tag{89}
$$

Alle diese 6 möglichen EPR-Resonanzen wurden gesehen. Diejenigen Übergänge, die einer Änderung der magnetischen Spinquantenzahl $\Delta m_s \geq \pm 1$ entsprechen, sind im Fall $\underline{H} \| \underline{c}$ in 1. Ordnung Störungstheorie verboten. Ein Winkel Θ zwischen $\underline{H}$ und $\underline{c}$ von 1^o bis 2^o jedoch, führt zu einer Mischung

der Zeeman-Zustände, die hinreichend groß ist, um diese Übergangwahrscheinlichkeit vergleichbar mit der für den Fall $\Delta m_s = \pm 1$ zu machen.

Ein typischer analog output des Vielkanalanalysators ist in Abb. 24 gegeben.

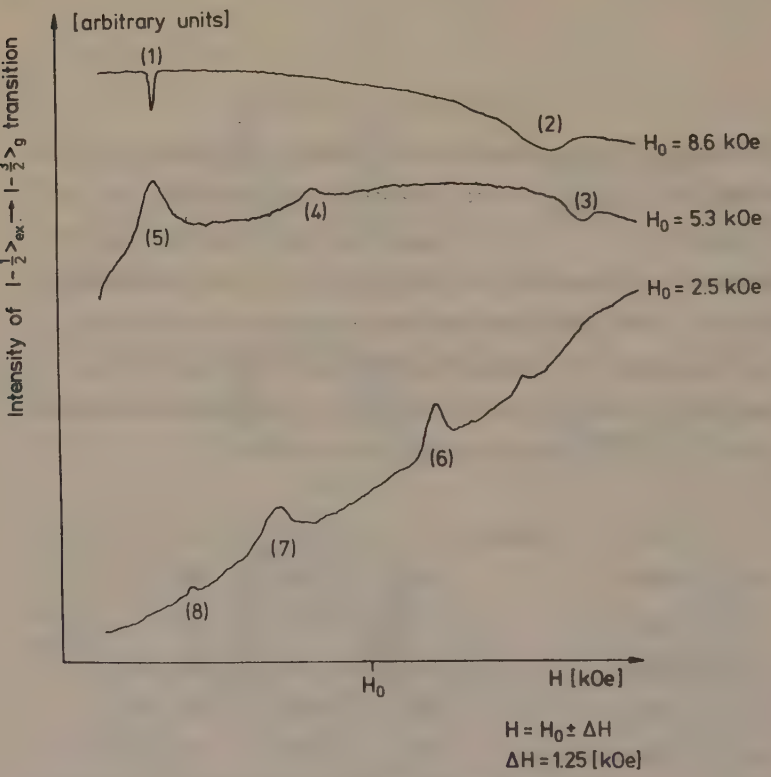


Abb. 24: Analog output des Vielkanalanalysators

Die drei Kurven entsprechen jeweils einem verschiedenen mittleren Feldwert H_o, um den herum gesweept wurde. H überstreicht insgesamt den Bereich $1.25\ \text{kOe} \leq H \leq 9.85\ \text{kOe}$. Der schräge Untergrund rührt wieder (wie beim

$Er^{3+}:YCl_3$) von der magnetfeldabhängigen Shift der $|1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_g$ Zeemankomponente her. Die Linie (1) entspricht der paramagnetischen Resonanz zwischen den Zeeman-Niveaus des angeregten $\bar{E}(^2E)$-Zustandes, die das erste Mal 1964 von GESCHWIND et al. [1] beobachtet wurde. Die Linien (2) und (5) zeigen eine Änderung der Fluoreszenzintensität, wenn Grundzustands-EPR stattfindet mit $\Delta m_s = \pm 1$ (IMBUSCH and GESCHWIND[27]). Die anderen Linien (3), (6) und (7) entsprechen EPR-Übergängen mit $\Delta m_s = \pm 2, \pm 3$. Wir sehen, daß jedes Mal, unabhängig davon, ob Übergänge im angeregten Zeemansystem oder im Grundzustand induziert werden, eine Variation des Fluoreszenzlichtes zu beobachten ist. Da die Fluoreszenzemission ein spontaner Prozeß ist und daher in erster Näherung nur von der Besetzungszahl des Anfangszustandes des $|-1/2\rangle_{ex}$ abhängt, ist sofort einzusehen, warum die Linie (1) auftritt. Dagegen ist das Erscheinen der anderen Linie nicht so ohne weiteres zu verstehen. Erst wenn man sich erinnert, daß der $\bar{E}(^2E)$-Zustand über einen Pumpprozeß bevölkert wird und Auswahlregeln für diesen Prozeß gelten, wird eine Abhängigkeit der Besetzung des $|-1/2\rangle_{ex}$ und damit der beobachteten Fluoreszenz von der Besetzungszahl der einzelnen Zeemankomponenten des $^4A_2$-Grundzustandes erklärlich. Unter Berücksichtigung der Übergänge zwischen den einzelnen Zeeman-Niveaus aufgrund von Phononenemission bzw. -absorption (Spin-Gitter-Relaxation) stellten IMBUSCH und GESCHWIND[27] diese Auswahlregeln (Spin memory) aufgrund der experimentellen Befunde auf. Dabei haben sie für die Spin-Gitter-Relaxation im Grundzustand mit $\Delta m_s = \pm 2$ eine größere Übergangswahrscheinlichkeit angenommen als für den Fall $\Delta m_s = \pm 1$ (s. rechte Seite von Abb. 22). Diese Annahme stützt sich auf theoretische Arbeiten von MATTUCK und STRANDBERG[28] und DONOHO[29] und erweist sich als konsistent mit den Experimenten. Für den Pumpprozeß gilt also die Auswahlregel

Spin memory: $\Delta m_s = 0, \pm 1$ (90)

Das heißt, daß der $|-3/2\rangle_g$-Zustand nur in den $|-1/2\rangle_{ex}$-Zustand gepumpt werden kann, während das $|+3/2\rangle_g$-Niveau den Zeemanterm $|+1/2\rangle_{ex}$ bevölkert. Die beiden anderen Zustände $|-1/2\rangle_g$ und $|+1/2\rangle_g$ tragen dagegen zur Erhöhung der Besetzungszahl beider Zeeman-Niveaus von $\bar{E}(^2E)$ bei. Wird man deshalb durch Mikrowellenabsorption z.B. die Besetzung von $|-3/2\rangle_g$ verringern und von $|-1/2\rangle_g$ erhöhen, so ist ersichtlich, daß, da sich die Besetzung von $|-1/2\rangle_{ex}$ ebenfalls verringert, die Fluoreszenzintensität kleiner wird. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten phononengekoppelter Prozesse ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_s = \pm 2$) im Grundzustandssystem kann man sich das Zustandekommen der Linien (2), (3), (5), (6) und (7) erklären. Unklar bleibt jedoch in manchen Fällen das Vorzeichen dieser Effekte. Das bisher skizzierte Bild führt auf andere Ergebnisse als sie in Abb. 24 zu sehen sind. Wir werden auf diesen Punkt weiter unten ausführlicher eingehen. Es soll nur explizit noch einmal festgestellt werden, daß paramagnetische Resonanz auch im Grundzustand mit Hilfe der ODR-Meßmethode festgestellt werden kann, wenn nur im Pumpprozeß ein spin-memory existiert.

Aus Gründen der Vollständigkeit seien die gemessenen ODR-Linienbreiten $\Delta H_{1/2}$ bei Mikrowellenabsorption im Grund- und im angeregten Zustand als Funktion der Cr^{3+}-Konzentration angegeben:

Linie Nr.	Halbwertsbreite $\Delta H_{1/2}$ [Oe] 293 ppm	39 ppm	6 ppm
(1)	16	16	16
(2)	220	100	65
(3)	97	73	40
(4)	87	60	50
(5)	143	115	32
(6)	70	52	28
(7)	105	82	20

Tabelle 1: ODR-Linienbreiten als Funktion der Chromkonzentration. Fehler ±10%.

Die Linienbreite für konventionelle EPR im Grundzustand beträgt dagegen ca. 16 Oe und ist damit etwa gleich groß wie die ODR-Linienbreite im angeregten Zustand (Linie (1))

6.2 Änderung der Fluoreszenzintensität ohne induzierten EPR-Übergang (Cross-relaxation)

Schaltet man die Mikrowelle ab und variiert das externe Magnetfeld, so ändert sich die Intensität des $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_{g}$-Übergangs bei ganz bestimmten Werten von $\underline{H}$ trotzdem noch. In Fig. 24 sind diese Linien mit (8) und (4) bezeichnet. Die zugehörigen Feldstärken liegen bei

H_8 = 1850 Oe

H_4 = 5336 Oe.

MURAMOTO et al.[30] haben 1971 diesen Effekt (Linie (8) das erste Mal gesehen und ihn als Cross-relaxation zwischen dem $^4A_2$ und dem $\bar{E}(^2E)$-Zustand gedeutet.

Cross-relaxations Phänomene im Grundzustand sind in großer Anzahl beim Studium von Maser-Systemen untersucht worden. Die erste theoretische und experimentelle Diskussion dieses Relaxationseffektes wurde 1959 von BLOEMBERGEN et al.[31] durchgeführt. Gewöhnlicherweise besteht die Beobachtungsmethode darin, die komplexe magnetische Suszeptibilität als Funktion von $\underline{H}$ zu messen oder aber im Bereich von NMR oder EPR-Experimenten die Erholzeit von RF- bzw. Mikrowellensignalen nach deren An- oder Ausschalten zu bestimmen. Diese Relaxationskurven sind dann gegebenenfalls Überlagerungen mehrerer e-Funktionen mit unterschiedlicher Zeitkonstanten τ. Daneben gibt es aber auch eine Reihe von Experimenten, in denen Cross-relaxationen zwischen Grund- und angeregtem Zustand untersucht worden sind. Eine Arbeit über organische Moleküle wurde 1970 von VEEMAN und VAN DER WAALS[32] veröffentlicht. Mit Hilfe von Mikrowellenexperimenten gelang es ANDERSON und SABISKY[33], Cross-relaxationen zwischen dem metastabilen Niveau bei 8966 cm^{-1} und dem Grundzustand von $Tm^{2+}:CaF_2$ zu sehen, während MOLLENAUER et al.[34] dies über Beobachtungen des magnetischen circular Dichroimus zwischen dem Grundzustand und einem Absorptionsband taten.

MURAMOTO et al. haben in ihrer Arbeit über eine Reihe von Signalen berichtet, die sie auf level-crossing, Austauschwechselwirkung zwischen Cr^{3+}-Paaren und auf $^4A_2 \rightarrow \bar{E}(^2E)$-Cross-relaxation zurückführen. Dabei wurde das totale Fluoreszenzlicht des Rubins als Funktion des angelegten externen

Magnetfeldes im Bereich $0 \leq H \leq 3$ kOe gemessen. Bei H = 1850 Oe tritt eine Zunahme der integralen Fluoreszenzintensität auf. Ihr Deutungsversuch über die Ursache des Cross-Relaxationsprozesses stützt sich auf das in der Arbeit von IMBUSCH und GESCHWIND[27] erwähnte Spin-memory im Pumpvorgang. Da jedoch nur das totale Fluoreszenzlicht gemessen wurde, sind die Meßdaten so wenig spezifisch, daß die Richtigkeit ihres Deutungsversuches zweifelhaft erscheint, und zwar umso mehr, als die Autoren meinen, daß die Spintemperatur des $\bar{E}(^2E)$-Niveaus durch den Pumpprozeß und das Spin-memory niedriger ist als die Temperatur des $^4A_2$-Grundzustandes. Eine solche Deutung steht im Gegensatz zu meinen Messungen, bei denen durch den zusätzlichen Gebrauch eines Spektrographen das Fluoreszenzlicht energetisch aufgelöst werden konnte.

Betrachten wir nun detaillierter, was bei H = 1850 Oe und bei H = 5336 Oe passiert:

Aus den Gleichungen (41) und (43) von Seite 27 und 28 folgt für die energetische Lage der Zeemanterme des $^4A_2$- und des $\bar{E}(^2E)$-Niveaus:

a. H_z = 1850 Oe: $E_{2g} = +D + 1/2\mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z$

($\underline{H} \parallel \underline{c}$) $E_{1g} = -D + 3/2\mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z$

$$\rightarrow E_{2g} - E_{1g} = 2D - \mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z = 0.38 - 4.668 \cdot 10^{-5} \cdot 1.982 \cdot 1850 = 0.21 \text{ cm}^{-1} \quad (91)$$

Gleichzeitig gilt für den angeregten Zustand

$$E_{1_{ex}} - E_{2_{ex}} = \mu_B \cdot g_{\parallel}^{ex} \cdot H_z = 4.668 \cdot 10^{-5} \cdot 2.445 \cdot 1850 = 0.21 \text{ cm}^{-1} \quad (92)$$

Die Grundzustandsaufspaltung zwischen den $|+1/2\rangle_g$ und $|+3/2\rangle_g$-Niveaus ist demnach genauso groß wie diejenige zwischen dem $|+1/2\rangle_{ex}$ und dem $|-1/2\rangle_{ex}$-Niveau!

b. $H_z = 5336$ Oe: $E_{3g} = +D - 1/2\mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z$
($\underline{H} \parallel \underline{c}$) $E_{1g} = -D + 3/2\mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z$

$$\rightarrow E_{1g} - E_{3g} = -2D + 2\mu_B \cdot g_{\parallel} \cdot H_z = -0.38 + 2.4668 \cdot 10^{-5} \cdot 1.982 \cdot 5336 = 0.611 \text{ cm}^{-1} \quad (93)$$

Für den $\bar{E}(^2E)$-Zustand gilt:

$$E_{1_{ex}} - E_{2_{ex}} = \mu_B \cdot g_{\parallel}^{ex} \cdot H_z = 4.668 \cdot 10^{-5} \cdot 2.445 \cdot 5.336 = 0.611 \text{ cm}^{-1} \quad (94)$$

Bei diesem Feldwert ist demnach die Energieaufspaltung zwischen $|+3/2\rangle_g$ und $|-1/2\rangle_g$ identisch mit der zwischen $|+1/2\rangle_{ex}$ und $|-1/2\rangle_{ex}$.

Nach den Ausführungen von Kapitel 3.3 ist verständlich, was bei diesen zwei Feldwerten passiert: Zwischen dem Zeeman-Untersystem des angeregten Zustandes und dem des Grundzustandes findet über $\mathcal{H}'_{ss}$ ein Energieaustausch statt. Die magnetische Zeeman-Energie des Gesamtsystems bleibt dabei erhalten. Dieser Austausch von Energie erfolgt immer so, daß sich das System auf einen Gleichgewichtszustand hin bewegt, der möglichst nahe am Zustand thermischen Gleichgewichts liegt. Das Auftreten von Cross-relaxation bedeutet in diesem Bild: Für den Energieaustausch der beiden Spinsysteme wird ein neuer Kanal geöffnet; der sich jetzt einstellende Gleichgewichtszustand wird - begünstigt durch diese weitere Möglichkeit des Energieaustaustausches - näher am Zustand des thermischen Gleichgewichtes liegen. Voraussetzung für

die Beobachtung von Cross-relaxation ist die Erzeugung eines Gleichgewichtszustandes fern vom thermischen Gleichgewicht. In einem solchen Zustand sind die Spin-Temperaturen im System des angeregten Zustandes und im System der Ionen im Grundzustand verschieden.

Wie kommt in unserem Fall die unterschiedliche Spin-Temperatur in $^4A_2$ und $\bar{E}(^2E)$ zustande? Der Rubin wird bei den Experimenten optisch gepumpt. Die Auswahlregeln für den Pumpprozeß sind $\Delta m_s = 0, \pm 1$. Das bedeutet, daß der $|3/2\rangle_g$ nur den $|-1/2\rangle_{ex}$ und der $|+3/2\rangle_g$ nur den $|+1/2\rangle_{ex}$-Zustand bevölkert. Da die Intensität der Absorption proportional zu den Grundzustandsbesetzungen ist, wird sich die Besetzungszahldifferenz zwischen $|-3/2\rangle_g$ und $|+3/2\rangle_g$ in etwa auf die Niveaus $|-1/2\rangle_{ex}$ und $|+1/2\rangle_{ex}$ übertragen. Definieren wir als Spintemperatur T_s zweier Zeemanzustände mit den Besetzungszahlen n_1 und n_2

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT_s}} \rightarrow T_s =: -\frac{\Delta E}{k \cdot \ln(n_1/n_2)} \quad , \tag{95}$$

so folgt sofort, daß $T_{s_{ex}} < T_{s_g}$ ist, da ΔE^{ex} im angeregten Zustand zwischen $|-1/2\rangle_{ex}$ und $|+1/2\rangle_{ex}$ kleiner ist als ΔE im Grundzustand zwischen $|-3/2\rangle_g$ und $|+3/2\rangle_g$. Bei den Feldstärken H = 1850 Oe und H = 5336 Oe öffnet sich der Cross-relaxationskanal und $T_{s_{ex}}$ sollte nach diesem Bild auf Kosten von T_{s_g} zunehmen. Das hieße aber, daß die Besetzung von $|-1/2\rangle_{ex}$ kleiner werden sollte und die von $|+1/2\rangle_{ex}$ größer. In Abb. 24 ist dagegen eine Zunahme der $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_g$ Fluoreszenzintensität (Linie (4) und (8)) zu sehen, was eine Erhöhung der Besetzungszahl von $|-1/2\rangle_{ex}$ bedeutet. Es sieht demnach so aus, als sei $T_{s_{ex}} > T_{s_g}$, im Gegensatz zu den Behauptungen von IMBUSCH und GESCHWIND und der Arbeit von MURAMOTO et al.. Diese Frage soll nun im Detail untersucht werden.

6.3 Phänomänologisches Modell zur Erklärung der Messungen

6.3.1 Trapping Effekt

Betrachten wir in Abb. 24 den EPR-Übergang (6): Die Mikrowellenabsorption führt zu einer Verringerung der Besetzung von $|-3/2\rangle_g$ und erhöht diejenige von $|+3/2\rangle_g$. Aufgrund des Spin-memory führt dies zu einer Erniedrigung der Besetzungszahl von $|-1/2\rangle_{ex}$ und zu einer Erhöhung von $|+1/2\rangle_{ex}$. Der $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_g$-Fluoreszenzübergang sollte schwächer werden. Linie (6) zeigt dagegen eine Intensitätszunahme. Die Erklärung dafür liegt in der resonanten Selbstabsorption der Fluoreszenz (Trapping). Wenn ein angeregtes Cr^{3+}-Ion ein Photon definierter Energie emittiert, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein anderes Cr^{3+}-Ion, das sich im Grundzustand befindet, dieses Photon absorbiert. Die gemessene Fluoreszenzintensität wird deshalb schwächer werden. Da die Mikrowellenabsorption zu einer Verringerung der Besetzungszahl des $|-3/2\rangle_g$-Zustandes führt, wird die Anzahl der Ionen im Grundzustand, die zu einer Resonanzabsorption der $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_g$-Fluoreszenz fähig sind, verringert. Die meßbare Lichtintensität nimmt deshalb proportional zur Verminderung der $|-3/2\rangle_g$-Besetzung zu. Die Verringerung der $|-3/2\rangle_g$-Besetzung führt über den Pumpprozeß mit $\Delta m_s = +1$ zur Reduzierung derjenigen von $|-1/2\rangle_{ex}$. $|-1/2\rangle_{ex}$ (und $|+1/2\rangle_{ex}$) wird aber gleichzeitig von den unveränderten $|-1/2\rangle_g$ und $|+1/2\rangle_g$-Zuständen gepumpt, aufgrund von $\Delta m_s = 0, -1$. Das bedeutet, daß die relative Verringerung der $|-1/2\rangle_{ex}$-Besetzung kleiner ist als die von $|-3/2\rangle_g$. Die Abnahme der $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_g$-Fluoreszenzintensität aufgrund der Besetzungszahländerung wird deshalb geringer sein als deren Zunahme durch Verminderung der Resonanzabsorption. Daraus folgt, daß Linie (6) eine Intensitätszunahme, wie in Abb. 24 auch zu sehen ist, zeigen muß. Da die Stärke des Trapping Effektes andererseits von der Anzahl der sich im Grundzustand befindenden absorptions-

Line No.	T=1.8°K observed transition $\|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow \|-3/2\rangle_g$	T=1.8°K observed transition $\|+1/2\rangle_{ex} \rightarrow \|+3/2\rangle_g$	T=1.8°K observed transition phonon-sideband	T=4.2°K observed transition $\|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow \|-3/2\rangle_g$	T=4.2°K observed transition $\|+1/2\rangle_{ex} \rightarrow \|+3/2\rangle_g$	T=4.2°K observed transition phonon-sideband
1	-10. % -10. -10.	+ 1.6 % + 6. + 6.	-0.13 %	—— % —— ——	—— % —— ——	—— %
2	- 6.7 - 0.2 + 2.9	+ 6.5 + 0.5 - 2.2		- 3.4	+ 3.9	
3	- 1.8 - 5.0 - 3.2	+ 2.0 + 2.0 + 3.5		+ 2.0	+ 1.3	
4	+ 2.0 + 0.12 - 0.05	- 1.0 - 0.2	+0.04	—— —— ——	—— —— ——	——
5	+10. + 4. - 2.0	- 6.5 - 0.7 + 1.5	+0.3	+ 8.	- 4.	- 0.3
6	+ 6.3 - 5.4 - 8.0	- 8.0 + 4.8 + 5.0		+ 5.0	- 2.8	
7	+ 5.9 - 3.3 - 4.6	-10.5 + 2.0 + 3.5		+ 5.0	- 2.8	
8	+ 1.0	- 0.5				

TABELLE 2: Variation der Fluoreszenzintensität bei EPR-Sättigung und bei Cross-relaxation (vgl. Abb. 22). Die jeweils drei Zahlenwerte beziehen sich auf die Cr^{3+}-Konzentrationen $2.9 \cdot 10^{-4}$, $3.8 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-6}$ Cr^{3+}/Al^{3+}.

fähigen Cr^{3+}-Ionen bestimmt wird, sollte eine Konzentrationsabhängigkeit dieses Effektes vorliegen. Deshalb wurden alle Messungen mit drei unterschiedlich stark dotierten Rubinen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die 3 Zahlen untereinander beziehen sich jeweils auf die Konzentrationen $2.9 \cdot 10^{-4}$, $3.8 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-6}$ Cr^{3+}/Al^{3+}. Die Experimente wurden bei den Temperaturen T = 1.8 °K und 4.2 °K durchgeführt. + bedeutet in der Tabelle, daß die Intensität des beobachteten Fluoreszenzüberganges im Resonanzfall zugenommen hat, während - eine Abnahme anzeigt. Die Änderungen sind in % angegeben. Ein Strich bedeutet, daß keinerlei Änderung beobachtet werden konnte, während bei fehlender Angabe entweder ein zu schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis vorlag, um eine sichere Aussage machen zu können, oder aber daß keine Messung durchgeführt wurde.

Aus dieser Tabelle ist nun ersichtlich, daß in dem speziellen Fall von Linie (6) tatsächlich für kleinere Cr^{3+}-Konzentrationen die Fluoreszenzintensität nun abnimmt. Für die Linie (5) dagegen ist ersichtlich, daß erst bei der schwächsten Dotierung das Vorzeichen des Effektes wechselt. Wir können zwar auch dies in etwa verstehen, wenn wir alle in Abb. 22 eingezeichneten Relaxationsprozesse einbeziehen, aber eine quantitative Aussage wird erst dann möglich sein, wenn wir detallierte Informationen über die Stärke der Selbstabsorption vorliegen haben.

6.3.1.1 Modellvorstellung zur Reabsorption[36)]

Es mögen sich n_1 Ionen im angeregten Zustand befinden. Nach Abschalten des Pumplichtes (t=0) gehen diese Ionen mit einer Wahrscheinlichkeit α sec^{-1} in den Grundzustand über. Die Bilanzgleichung dieser primären Fluoreszenz

lautet $$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha \cdot n_1(t) \rightarrow n_1(t) = n_1(0) \cdot e^{-\alpha t}. \qquad (96)$$

Diese primäre Fluoreszenz wird eine Reabsorption mit der Wahrscheinlichkeit β bewirken, so daß sich als Folge davon n_2 neue Ionen im angeregten Zustand befinden. Die Anzahl dieser n_2 Ionen hängt von der Stärke der primären Fluoreszenz ab, und ihre Bilanzgleichung lautet

$$\frac{dn_2}{dt} = -\alpha \cdot n_2(t) + \beta \cdot \alpha \cdot n_1(t) \rightarrow n_2(t) = \beta \cdot \alpha \cdot t \cdot n_1(t) \qquad (97)$$

(β hat hier im Gegensatz zu α keine Dimension und bedeutet die statistische Wahrscheinlichkeit mit $0 \leq \beta \leq 1$). Dieser Ansatz für die Reabsorption ist für $n_1 \ll$ Gesamtzahl der Ionen gerechtfertigt.
Diese sekundäre Fluoreszenz bewirkt ihrerseits eine tertiäre etc. Allgemein gilt damit für die ν-te Fluoreszenz

$$\frac{dn_\nu}{dt} = -\alpha \cdot n_\nu(t) + \beta \cdot \alpha \cdot n_{\nu-1}(t) \rightarrow n_\nu(t) = \beta^{\nu-1} \cdot \alpha^{\nu-1} \cdot \frac{t^{\nu-1}}{(\nu-1)!} \cdot n_1(t) \qquad (98)$$

Der gesamte Prozeß ist deshalb schreibbar als

$$n(t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu(t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \beta^{\nu-1} \cdot \alpha^{\nu-1} \cdot \frac{t^{\nu-1}}{(\nu-1)!} \cdot n_1(t)$$
$$= n_1(0) \cdot e^{-\alpha(1-\beta) \cdot t} \qquad (99)$$

Wir sehen aus Gleichung (99), daß die Selbstabsorption die Lebensdauer des angeregten Zustandes verlängert. Schalten wir nämlich das Pumplicht ab, so wird ohne Trapping die Fluoreszenz mit der Zeitkonstanten $\tau_1 = \frac{1}{\alpha}$ abklingen, dagegen mit Trapping mit $\tau_2 = \frac{1}{\alpha(1-\beta)}$. Da $\tau_2 > \tau_1$ wird deshalb der

Abklingvorgang langsamer, jedoch wieder entsprechend einer e-Funktion erfolgen.

6.3.2 Fluoreszenzabklingzeiten

KÖBLER[36] hat diese Fluoreszenzabklingzeiten im Rubin gemessen. Für relativ kleine Cr^{3+}-Konzentrationen f fand er eine lineare Zunahme der Lebensdauer des $\bar{E}(^2E)$-Niveaus mit der Dotierung. Bei immer größer werdender Cr^{3+}-Konzentration setzt jedoch ein energy transfer durch strahlungslose Übertragungsprozesse von den Einzelionen zu den nun auftretenden Cr^{3+}-Paaren ein,[37] und die Lebensdauer wird wieder kürzer. Die Abb. 25 gibt diesen Kurvenverlauf wieder. In dem Gebiet jedoch, das auf meine Kristalle zutrifft, gilt die lineare Abhängigkeit. Extrapoliert man die effektive Lebensdauer τ auf die Konzentration f=0, sollte der sich ergebende Wert τ_E die Lebensdauer des $\bar{E}(^2E)$-Niveaus gegenüber Fluoreszenzemission sein, frei von Reabsorptionsprozessen. Führt man diese Messungen jedoch für verschiedene Kristalle von unterschiedlicher Dicke d (bezüglich des optischen Strahlenganges) durch, so zeigt sich, daß sich für gleiche f-Werte unterschiedliche Werte für τ ergeben. Da die Steigerung der Geraden jedoch in etwa konstant bleibt, folgen auch verschiedene Werte τ_E daraus. Für den dünnsten Rubin (d = 0.25 mm) ergibt sich das kürzeste τ_E von τ_E = 4.14 msec. Ein anderes Experiment, das von NELSON et al.[38] durchgeführt wurde, führt auf ein τ_E von τ_E = 3.7 msec. Hier scheinen die Proben noch kleiner gewesen zu sein als bei KÖBLER. Die Lebensdauer τ_E ist in der Arbeit von IMBUSCH und GESCHWIND[27] zu τ_E = 3.5 msec angegeben. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß dieser theoretische Wert von 3.5 msec erst durch eine weitere Extrapolation auf verschwindend kleine Probenabmessungen erreicht wird. Da die Steigung $k = \frac{d\tau}{df}$ jedoch

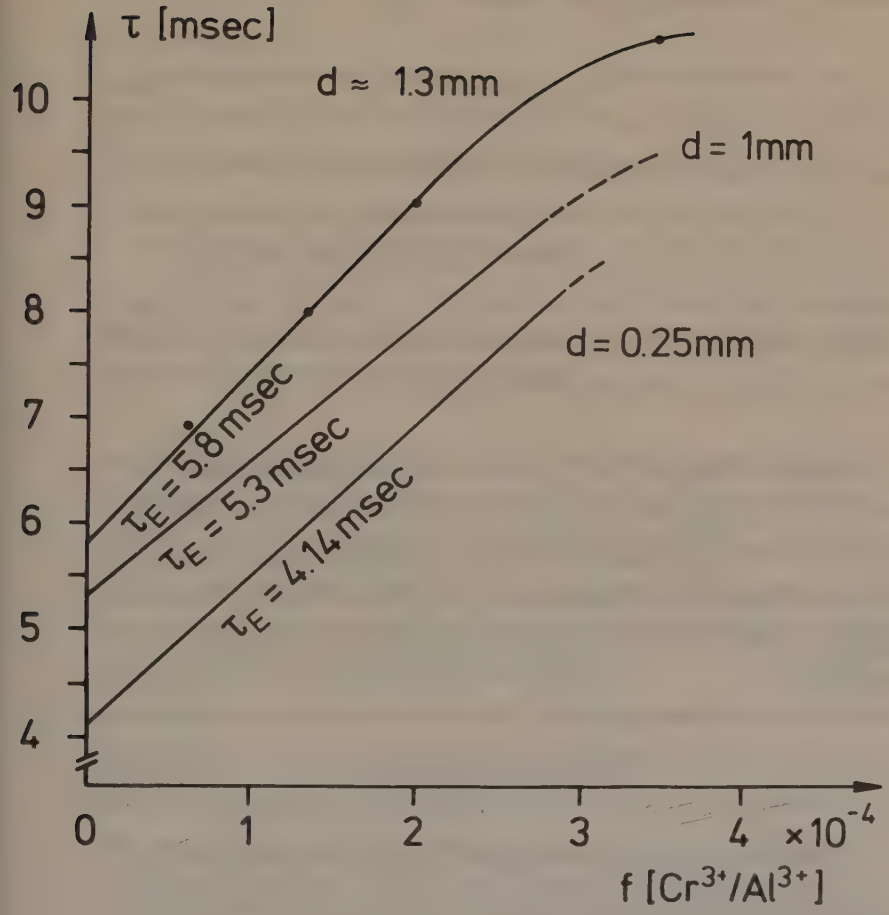


Abb. 25: Fluoreszenzabklingzeit als Funktion der Cr^{3+}- Konzentration.

(Parameter = Kristalldicke d)

in etwa davon unbeeinflußt bleibt, können wir für die effektive Fluoreszenz-Lebensdauer τ des $\bar{E}(^2E)$-Zustandes ansetzen

$$\tau = \tau_E + f \cdot k, \tag{100}$$

wobei τ_E = 3.5 msec, f = Konzentration der Cr^{3+}-Ionen Cr^{3+}/Al^{3+} und $k = 16 \frac{sec}{f}$ (s. Abb. 25). Mit Hilfe dieser Gleichung (100) läßt sich, wie wir etwas später sehen werden, die Größe des Trapping-Effektes aus den experimentell gefundenen Werten für τ ermitteln. Bevor wir jedoch zu den Bilanzgleichungen, die die Cross-Relaxations-Messungen beschreiben werden, kommen, sei noch kurz folgende Betrachtung angestellt:

Die Steigung der Geraden $\tau = \tau_E + f \cdot k$ hängt zusätzlich von der Probenform und auch von der optischen Anordnung, mit der die Fluoreszenz gemessen wird, ab. Das unter 6.3.1.1 angeführte Modell zur Reabsorption ist zu einfach für eine Erklärung dieser Abhängigkeiten. Dort nämlich ist die Absorptionswahrscheinlichkeit β einfach als Konstante eingesetzt. In Wirklichkeit gilt für β[39]:

$$\beta \sim \sum_{\lambda} \int P_k^{\lambda} \text{ (absorption)} d\Omega_k k^2 dk \tag{101}$$

mit P_k^{λ} = Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß ein Photon innerhalb des Winkelbereiches $d\Omega_k$ von einem Ion absorbiert wird. Die Summation über λ erfolgt über die Polarisation.

Führen wir weiter als Energie des absorbierten Photons ω_k ein und habe dies die Polarisation π_k^{λ} und die Richtung $d\Omega_k$, so kann P_k^{λ} geschrieben werden:

$$P_k^{\lambda}(\text{abs.})d\Omega_k = \frac{\omega_k \cdot e^2}{hc^3 m^2} n_k |\langle\psi_f| e^{ikr} \cdot \underline{\pi}_k^{\lambda} \cdot \underline{p}_i |\psi_i\rangle|^2 d\Omega_k \qquad (102)$$

n_k beschreibt die Dichte der Endzustände des Absorptionsprozesses. $d\Omega_k$ können wir umformen, wenn die Ausbreitungsrichtung des Photons im Kristall durch die Winkel Θ,ϕ (Kugelkoordinaten) gegeben sein soll,

$$d\Omega_k = \sin\Theta \, d\Theta \, d\phi \, .$$

Das vom Kristall reabsorbierte Licht ist demnach abhängig davon, in welchen Raumwinkel die primäre Fluoreszenz emittiert.

Nach dem Bild von Abschnitt 6.3.1.1 würde aber eine Integration über die Einheitskugel, die insgesamte Reabsorptionswahrscheinlichkeit beschreiben. Und hier muß das Bild erweitert werden: Das Fluoreszenzlicht, das schließlich die Oberfläche des Kristalls trifft,wird diesen überhaupt nur dann verlassen können, wenn der Winkel zwischen der Ausfallsrichtung und der Flächennormalen kleiner als der Totalreflexions-Winkel ist. Da der Rubin einen großen Brechungsindex n = 1.76 hat, ist dieser zudem noch verhältnismäßig klein. Das totalreflektierte Licht tritt aber wieder in den Kristall ein. Man muß nun ein zweites Mal über die Einheitskugel integrieren, um auch diesen Beitrag zur Gesamtabsorptionswahrscheinlichkeit zu erfassen. Der gleiche Vorgang wird sich so lange wiederholen, bis die Intensität der n-ten Fluoreszenz hinreichend weit abgeklungen ist. Außerdem ist die primäre Strahlung nicht isotrop. Insgesamt wird also die Form des Kristalls das integrale Reabsorptionsverhalten bestimmen. Damit wird verständlich, daß die gemessene effektive Lebensdauer τ des angeregten $\overline{E}(^2E)$-Niveaus von den Beobachtungsbedingungen, speziell vom Öffnungswinkel des Nachweissystems abhängt; denn je kleiner dieser ist, um so geringer wird der Beitrag sekun

därer, tertiärer etc. Fluoreszenz nach einer Reflexion an der Oberfläche sein. GESCHWIND und auch KÖBLER haben auf diese Abhängigkeit hingewiesen. Der in Gleichung (100) angegebene Wert für k von k = 16 $\frac{sec}{f}$ kann deshalb für die weiteren Betrachtungen nur als Richtwert angesehen werden.

6.3.2 Bilanzgleichungen

Um die Änderung des Fluoreszenzlichtes beim Auftreten der Cross-relaxation zu beschreiben, benutzen wir ein dynamisches Modell, wie es in Abb. 26 dargestellt ist.

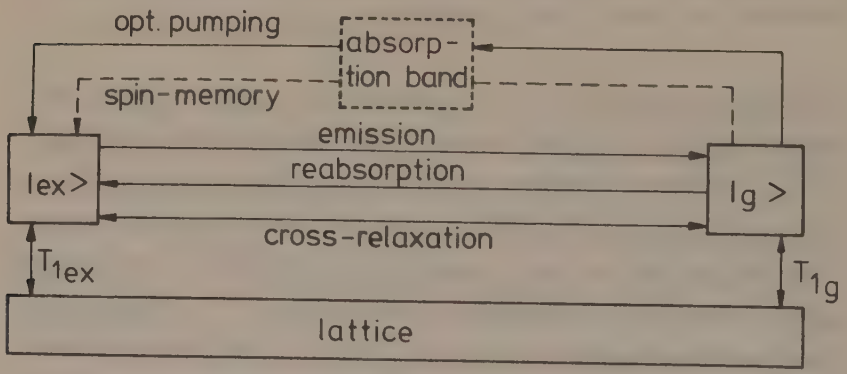


Abb. 26: Dynamisches Modell zur Koppelung zwischen den $^4A_2$- und $\bar{E}(^2E)$-Zuständen im Rubin.

Der angeregte Zustand |ex> wechselwirkt mit dem Grundzustand |g> über mehrere Prozesse:

a. |g>ist mit |ex> über das Strahlungsfeld der Lichtquelle gekoppelt. Im Pumpprozeß, der über das Absorptionsband läuft, gelten die Auswahlregeln $\Delta m_s = 0, \pm 1$.

b. |ex> relaxiert in |g> über die Emission von Photonen (Fluoreszenz).

c. Gleichzeitig ist |g> mit |ex> über den Reabsorptionsprozeß verbunden.

d. Die Cross-relaxation läuft zwischen |g> und |ex> ab.

e. Jedes Zeeman-Untersystem seinerseits ist durch Phononenemission und -absorption an das Kristallgitter gekoppelt.

Dieses prinzipielle Kopplungsschema sieht im Detail folgendermaßen aus:

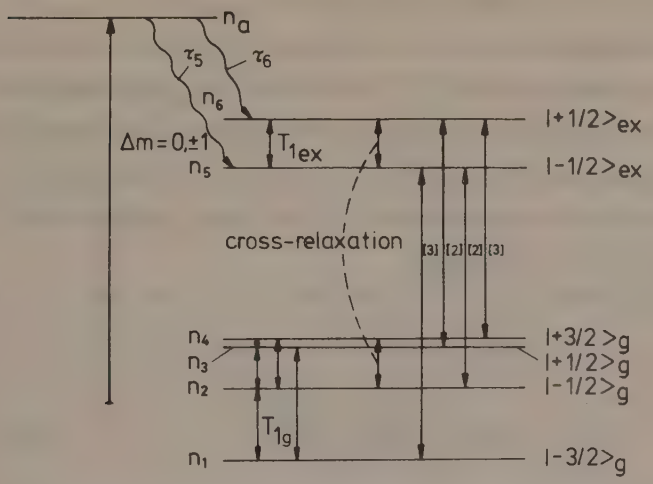


Abb. 27: Koppelungsschema zwischen $^4A_2$ und $\bar{E}(^2E)$ in $Cr^{3+}:Al_2O_3$

6.3.2.1 Pumpprozeß

Die strahlungslosen Übergänge vom Absorptionsband n_a zum $\bar{E}(^2E)$-Zustand mögen gleich schnell erfolgen ($\tau_5 = \tau_6$), in einer sehr kurzen Zeit gegenüber den Lebensdauern des $|+1/2\rangle_{ex}$ und $|-1/2\rangle_{ex}$-Niveaus. Diese Annahme ist realistisch, da $\tau_{5,6} \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ sec ist und die Fluoreszenzlebensdauer in der Größenordnung von ms liegt. Deshalb kann auch die Besetzung von n_a gegenüber derjenigen des angeregten Niveaus vernachlässigt werden, was heißt, daß jedes Elektron, das aus dem Grundzustand gepumpt wird, auch sofort in $\bar{E}(^2E)$ landet.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wollen wir unter den Zahlen $n_1 \ldots n_6$ die statistischen Besetzungszahlwahrscheinlichkeiten der einzelnen Zeeman-Niveaus (s. Abb. 27) verstehen, mit $0 \leq n_i \leq 1$ $(i = 1 \ldots 6)$; die n_i sind dimensionslose Zahlen. Bezeichnen wir die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinhiet für den Pumpprozeß mit W_{SM} sec^{-1}, so gilt für die Änderung der Besetzung der einzelnen Niveaus aufgrund des optischen Pumpens bei Berücksichtigung des Spin-memory ($\Delta m_s = 0, \pm 1$):

$$\dot{n}_i = -W_{SM} \cdot n_i \qquad i = 1,2,3,4$$

$$\dot{n}_5 = W_{SM} \cdot n_1 + \frac{W_{SM}}{2} \cdot n_2 + \frac{W_{SM}}{2} \cdot n_3 \qquad (104)$$

Hierbei wird die Annahme gemacht, daß das Spin-memory zu 100% wirksam ist.

6.3.2.2 Fluoreszenz

Die Niveaus n_5 und n_6 werden über Fluoreszenzemission entvölkert. Die relativen Oszillatorenstärken verhalten sich (Abb. 22) wie 3:2:2:3[13]. Die (reabsorptionsfreie) Lebensdauer des unaufgespaltenen $\bar{E}(^2E)$-Zustandes ist $\tau_E = 3.5$ msec. Das $\bar{E}(^2E)$-Niveau ist ohne externes Magnetfeld zweifach spinentartet. Von jedem dieser entarteten Zustände erfolgen je zwei optische Übergänge in unterschiedliche Terme des Grundzustandes. Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit der Fluoreszenzemission $\bar{E}(^2E) \rightarrow {}^4A_2$ ist dann die Summe der Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen spontanen Emissionsprozesse

$$W_{gesamt} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad . \tag{105}$$

Je zwei Übergangswahrscheinlichkeiten sind (Abb. 27) gleich und das Verhältnis von W_1 zu W_2 beträgt 2:3

$$W_{gesamt} = 2W_1 + 2W_2 = 2W_1 + 3W_1 = 5W_1 \tag{106}$$

Sei τ_E' die Lebensdauer eines Zeeman-Terms von $\bar{E}(^2E)$ gegenüber Fluoreszenzemission mit der relativen Oszillatorenstärke [2], so gilt

$$\tau_E' = \frac{1}{W_1} = 5 \cdot \frac{1}{W_{gesamt}} = 5 \cdot \tau_E$$

$$\tau_E' = 17.5 \text{ msec.} \tag{107}$$

Mit diesem Wert τ_E' gilt nun für den Beitrag der Fluoreszenz zu den Bilanzgleichungen:

$$\dot{n}_1 = +n_5 \cdot \frac{3}{2\tau_E'}$$

$$\dot{n}_2 = +n_5 \cdot \frac{1}{\tau_E'}$$

$$\dot{n}_3 = +n_6 \cdot \frac{3}{2\tau_E'} \qquad (108)$$

$$\dot{n}_4 = +n_6 \cdot \frac{3}{2\tau_E'}$$

$$\dot{n}_5 = -n_5 \cdot \frac{5}{2\tau_E'}$$

6.3.2.3 Trapping

Möge das angeregte Niveau die Besetzungswahrscheinlichkeit n_2 haben, der Grundzustand dagegen n_1. Zwischen beiden Termen findet der spontane Emissionsprozeß mit der Übergangswahrscheinlichkeit $W_E = \tau_E^{-1}$ und die Resonanzabsorption mit W_{tr} statt. Die relative Anzahl der Absorptionsprozesse ist proportional der Besetzungswahrscheinlichkeit n_1 und proportional $W_{tr}(f)$. Für ihre Abhängigkeit von der Energiedichte der Fluoreszenzstrahlung, die wiederum $n_2 \cdot N \cdot W_E$ proportional ist, nehmen wir an, daß sie proportional der Energiedichte je Ion ist: $\sim \rho_o/N$. Diese Annahme wird durch (113) gerechtfertigt, da für $f \to 0$ auch $W_{tr} \to 0$ gelten muß. Bei abgeschaltetem Pumplicht wird sich n_2 entsprechend

$$\dot{n}_2 = -n_2(t) \cdot W_E + n_1(t) \cdot n_2(t) \cdot W_{tr}(f) \qquad (109)$$

entvölkern (vgl. Abb. 28). Aus (109) folgt

$$d\ell n \cdot n_2(t) = \{-W_E + n_1(t) \cdot W_{tr}(f)\}dt \qquad (110)$$

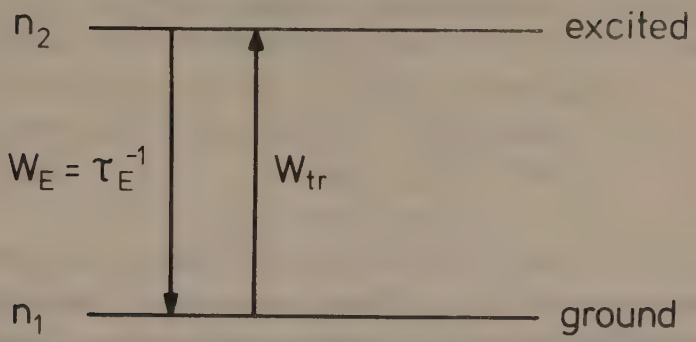


Abb. 28: Fluoreszenz und Trapping zwischen Grund- und angeregtem Zustand

Nehmen wir an, daß die Besetzung von n_2 verglichen mit derjenigen von n_1 um Größenordnungen kleiner ist, so können wir n_1 als zeitlich konstant im Vergleich zu $n_2(t)$ ansehen. Damit ist (110) sofort integrierbar und liefert

$$n_2(t) = \exp\{-t(W_E - n_1 \cdot W_{tr}(f)\} \qquad (111)$$

$n_2(t)$ sollte also durch eine e-Funktion mit der Zeitkonstanten

$$\tau = \frac{\tau_E \cdot W_{tr}(f)^{-1}}{W_{tr}(f)^{-1} - n_1 \cdot \tau_E} \qquad (112)$$

(d.i. die Zeit, die vergeht, bis die Fluoreszenzintensität auf den Wert $I = \frac{1}{e} \cdot I(0)$ abgeklungen ist) beschrieben werden. Die Experimente von KÖBLER zeigen, daß das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz tatsächlich gut einer Exponentialfunktion genügt. Dies rechtfertigt die Annahme, n_1 als zeitlich

konstant im Vergleich zu n_2 zu betrachten. (Das Ergebnis der Rechnungen zeigt später, daß n_2 mindestens 10^5 mal kleiner als n_1 ist.)

Vergleichen wir nun die Gleichungen (100) und (112), so gilt

$$\tau_E + f \cdot k = \frac{\tau_E \cdot W_{tr}(f)^{-1}}{W_{tr}(f)^{-1} - n_1 \cdot \tau_E}$$

$$\rightarrow \quad W_{tr}(f)^{-1} = n_1 (\tau_E + \frac{\tau_E^2}{k \cdot f}). \qquad (113)$$

Damit sind wir in der Lage, die Resonanzabsorptionswahrscheinlichkeit $W_{tr}(f)$ aus den Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenz zu berechnen. Wenden wir im konkreten Fall Formel (113) für die Absorptionswahrscheinlichkeit $W_{tr}(f)$ zwischen den einzelnen Zeeman-Niveaus an, so muß der Wert τ_E' vom vorhergehenden Abschnitt (6.3.2.2) eingesetzt werden. Dabei gilt $W'_{tr}(f)$ wieder für die Übergänge der relativen Oszillatorstärke [2].

Der Trapping Effekt wird deshalb folgenden Beitrag zu den Bilanzgleichungen ergeben:

$$\begin{aligned}
\dot{n}_1 &= -n_1 \cdot n_5 \cdot \tfrac{3}{2} \cdot W'_{tr}(f) \\
\dot{n}_2 &= -n_2 \cdot n_5 \cdot W'_{tr}(f) \\
\dot{n}_3 &= -n_3 \cdot n_6 \cdot W'_{tr}(f) \qquad (114) \\
\dot{n}_4 &= -n_4 \cdot n_6 \cdot \tfrac{3}{2} \cdot W'_{tr}(f) \\
\dot{n}_5 &= +n_2 \cdot n_5 \cdot W'_{tr}(f) + n_1 \cdot n_5 \cdot \tfrac{3}{2} \cdot W'_{tr}(f)
\end{aligned}$$

6.3.2.4 Spin-Gitter-Relaxation

Zwischen einzelnen Zeeman-Termen sowohl des Grund- als auch des angeregten Zustandes laufen phononengekoppelte Relaxationsprozesse ab. Wir betrachten wieder zwei Niveaus im Abstand ΔE und nehmen an, daß sie sich im thermischen Gleichgewichtszustand befinden. Ihre Besetzungszahlen seien N_1 und N_2. Das Verhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ ist dann durch die Boltzmanngleichung

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp(\Delta E_{12}/kT) \tag{115}$$

gegeben. Stören wir diesen Gleichgewichtszustand, so seien die neuen Besetzungszahlen n_1 und n_2. Das gestörte System wird versuchen, wieder den thermischen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Definieren wir mit $W_{1\to2}$ die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Spin von Zustand 1 nach Zustand 2 zu gehen und mit $W_{2\to1}$ diejenige für den umgekehrten Prozeß, so wird die Änderung der Besetzungszahlen sich als die Summe dieser beiden Prozesse darstellen lassen:

$$\frac{dn_1}{dt} = -W_{1\to2}\cdot n_1 + W_{2\to1}\cdot n_2 \tag{116}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{1\to2}\cdot n_1 - W_{2\to1}\cdot n_2 \tag{117}$$

Im thermischen Gleichgewicht ist $\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0$ und es folgt

$$W_{1\to2} = \frac{N_2}{N_1}\cdot W_{2\to1}$$

$$W_{1\to2} = W_{2\to1}\cdot\exp\{-\Delta E_{12}/kT\}. \tag{118}$$

Mit (118) erhalten wir aus (116) und (117)

$$\dot{n}_1 = W_{2\to1}(n_2 - n_1 \cdot \exp\{-\Delta E_{12}/kT\}) \qquad (119)$$

und

$$\dot{n}_2 = -W_{2\to1}(n_2 - n_1 \cdot \exp\{-\Delta E_{12}/kT\}) \qquad (120)$$

Ganz allgemein wird damit der Bilanzgleichungsbeitrag der Spin-Gitter-Relaxation folgendermaßen anzusetzen sein:

$$\dot{n}_j = \pm W_{ijk}(n_j - n_k \cdot \exp\{-\Delta E_{jk}/kT\}) \qquad (121)$$

Dabei bedeuten die Indizes j und k einen Übergang zwischen den Niveaus, j und k. In Abb. 22, 27 ist zu ersehen, daß Spin-Gitter-Relaxationsprozesse mit den Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm1, \pm2$ stattfinden. Zu ihrer Unterscheidung ist der dritte Index i eingeführt, der die Änderung der magnetischen Spinquantenzahl angibt. i kann hier die Werte 1 und 2 annehmen ($\Delta m_s = \pm i$).

Wir brauchen nun die numerischen Werte für die W_{ijk}. In Kapitel 5.2 ist der Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit für den "direkten Prozeß" zwischen zwei Kramerszuständen und für Nicht-Kramerszustände angegeben. Daraus ist zu ersehen, daß $T_{1d}^{-1} \equiv W_{ijk}$ von zwei, bzw. drei Größen abhängt, nämlich von der Temperatur T des Gitters, von dem Energieabstand δ der Niveaus zwischen denen der Prozeß stattfindet und eventuell auch noch, im Nicht-Kramersfall, von Δ, dem Abstand des nächsten kramersentarteten Zustandes. Die Abhängigkeit von der Temperatur und damit von der Besetzungszahldifferenz zweier Zustände steckt in dem Ausdruck $T_{1d}^{-1} \sim \mathrm{ctgh}(\frac{\delta}{2kT})$. Da die Zustandsdichte $Z(\omega)$ der Phononen eine Funktion ihrer Energie $\delta = \hbar\omega$ ist, wird bei verschiedenem energetischem Abstand der Zeemanterme T_{1d}^{-1} unterschied-

lich sein. Diese Abhängigkeit steckt auch in $T_{1d}^{-1} \sim \frac{3}{1\pi\rho \cdot v^5}(\frac{\delta}{h})^3$. Im Falle von Spin-Gitter-Relaxation zwischen zwei Nicht-Kramerszuständen tritt noch die Proportionalität $T_{1d}^{-1} \sim (\frac{2\mu_B \cdot \lambda}{\Delta})^2$, die von der Zustandsmischung herrührt, in Erscheinung. Wir führen deshalb drei verschiedene Konstanten c_1, c_2, c_3 ein:

$$
\begin{aligned}
T_{1d}^{-1} \equiv W_{1jk} &= c_1 \cdot \Delta E_{jk}^3 / \mathrm{tgh}(\frac{\Delta E_{jk}}{2kT}) \\
W_{1jk}' &= c_2 \cdot \Delta E_{jk}^3 / \mathrm{tgh}(\frac{\Delta E_{jk}}{2kT}) \qquad (122) \\
W_{2jk} &= c_3 \cdot \Delta E_{jk}^3 / \mathrm{tgh}(\frac{\Delta E_{jk}}{2kT})
\end{aligned}
$$

W_{1jk} gilt für phononengekoppelte Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 1$ zwischen den Kramerszuständen j und k. W_{1jk}' beschreibt die Relaxation mit $\Delta m_s = \pm 1$ von zwei Nicht-Kramerszuständen, während W_{2jk} für die Prozesse mit $\Delta m_s = \pm 2$ gilt. Aus den Messungen von IMBUSCH und GESCHWIND[27], die bei einer Temperatur von T = 1.8 °K durchgeführt worden sind, bestimmt sich $c_1 \approx 2$. c_2 ist etwa $0.5 \cdot c_1$. Über c_3 liegt kein Wert vor, da bei den Messungen stets mehrere Relaxationsprozesse ablaufen und der langsamere hauptsächlich die Abklingzeit bestimmt. Rein theoretisch sollte c_3 größer sein als c_1[27]. Es wurde daher mit folgenden Werten gerechnet:

$$
\begin{aligned}
\Delta E_{12} &= 0.8758 \ \mathrm{cm}^{-1} \\
\Delta E_{23} &= 0.4958 \ \mathrm{cm}^{-1} \qquad (\hat{=} \ H = 5336 \ \mathrm{Oe}) \\
\Delta E_{34} &= 0.1158 \ \mathrm{cm}^{-1} \\
\Delta E_{56} &= 0.6116 \ \mathrm{cm}^{-1}
\end{aligned}
$$

$$c_1 = 1 - 10$$

$$c_2 = 0.1 - 10 \qquad (123)$$

$$c_3 = 2 - 20$$

$$W_{ex} = T_{1d(ex)}^{-1} = 10 - 1 \text{ sec}^{-1}$$

Sämtliche c-Werte wurden in den angegebenen weiten Grenzen variiert. Dies erschien angebracht, da die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten verschiedener Autoren schwer miteinander vergleichbar und nicht unbedingt konsistent sind[40-42]. T_{1d}^{-1} im angeregten Zustand wurde mit 1 - 10 sec^{-1} angesetzt[27].

Es sei hier bereits vorweggenommen, daß die Variationen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten in diesen weiten Bereichen, das prinzipielle Ergebnis der Rechnungen nicht beeinflußt hat. Ich werde später noch darauf hinweisen.

6.3.2.5 $^4A_2 \rightarrow \bar{E}(^2E)$ Cross-relaxation

Die Cross-relaxation findet (bei einem externen Magnetfeld H = 5336 Oe) zwischen den Niveaus n_5 und n_6 des $\bar{E}(^2E)$- und n_2 und n_4 des $^4A_2$-Zustandes mit der Wahrscheinlichkeit W_{CR} statt. Die Ursache für diesen Prozeß liegt in der unterschiedlichen Spintemperatur $T_{s_{ex}}$ des angeregten Zustandes und T_s des Grundzustandes. Der Beitrag zu den Bilanzgleichungen kann deshalb, wie nach den Betrachtungen für den Spin-Gitter-Anteil nun leicht einzusehen ist, folgendermaßen formuliert werden:

$$\dot{n}_2 = W_{CR}(f)(n_4 \cdot n_5 - n_2 \cdot n_6)$$

$$\dot{n}_4 = -W_{CR}(f)(n_4 \cdot n_5 - n_2 \cdot n_6) \qquad (124)$$

$$\dot{n}_5 = W_{CR}(f)(n_4 \cdot n_5 - n_2 \cdot n_6)$$

Ist $T_s = T_{s_{ex}}$, so gilt $\frac{n_6}{n_5} = \frac{n_4}{n_2} \rightarrow n_4 n_5 = n_2 n_6$ und die Cross-relaxation verschwindet. Da dies im thermischen Gleichgewicht zutreffen soll, ist der obige Ansatz vernünftig.

Als letztes benötigen wir noch die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit $W_{CR}(f)$. CREMER[43] u.a. hat diese für den Grundzustand des Rubin aus Suszeptibilitätsmessungen ermittelt. Als erstes interessieren wir uns für die Konzentrationsabhängigkeit:

Cross-relaxation kann nicht nur zwischen zwei Ionen stattfinden, die je eine äquidistante Energieaufspaltung $\Delta E_{1,2}$ zweier Niveaus besitzen. Auch wenn ΔE_1 des einen Ions ein ganzzahliges Vielfaches von ΔE_2 des anderen Ions ist, d.h.

$$\Delta E_1 = n \cdot \Delta E_2 \qquad (n = 1,2,\ldots) \qquad (125)$$

tritt diese Wechselwirkung auf. Man spricht dann von (n-1)-ten harmonischen Cross-relaxationen. Jeder dieser Prozesse weist eine andere Konzentrationsabhängigkeit auf. Es ergaben sich die Werte[43]

$$W_{CR} = a \cdot f^{0.9-2.6} \qquad (126)$$

je nachdem, um welche Art von Cross-relaxation es sich handelte. Im Fall

der äquidistanten Aufspaltung gilt

$$W_{CR} = a \cdot f^{\nu l} . \qquad (117)$$

Es scheint daher vernünftig zu sein, diese lineare Konzentrationsabhängigkeit auch für unseren Fall der Wechselwirkung zwischen Grund- und angeregtem Zustand anzunehmen. Die Konstante a führe ich als Fit-Parameter in die Bilanzgleichung ein. Trotzdem sei noch abgeschätzt, was für Relaxationszeiten W_{CR}^{-1} wir erwarten können:

Aus Kapitel 3.3 folgt, daß die Cross-relaxation aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkung der verschiedenen Ionen untereinander erklärlich ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist in Störungstheorie entarteter Zustände proportional zum Übergangsmatrixelement des mit der Zeemanenergie nicht vertauschbaren Anteils der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und damit proportional zu $\langle r_{ij} \rangle^{-3}$. Bei der theoretischen Berechnung von W_{CR} tritt eine erhebliche Schwierigkeit dadurch auf, daß als notwendige Bedingung des Prozesses $\Delta E_1 = \Delta E_2$ erfüllt sein muß. Aufgrund der relativ starken Austauschkopplung zwischen den Cr^{3+}-Ionen im Rubin[17,18] werden die unmittelbaren Nachbarionen ein etwas anderes Energiespektrum als das betrachtete Aufion haben, d.h. die Energiebedingung ist für diese nicht mehr erfüllt. Deshalb vernachlässigt man auch nach HIRONO[44] alle Ionen innerhalb einer Entfernung, die kleiner als der Gitterabstand d ist. Unter dieser Bedingung kann die Gittersumme durch ein Integral ersetzt werden und eine Berechnung ist unmittelbar möglich. Die so bestimmten Relaxationszeiten weichen jedoch erheblich von den experimentellen Daten von CREMER ab. Das weist zumindest darauf hin, daß theoretische Berechnungen recht unzuverlässig sind. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung proportional zu $\langle r_{ij} \rangle^{-3}$ ist, ist jedoch eine kleinere Relaxa-

tionszeit W_{CR}^{-1} als sie CREMER im Grundzustand gemessen hat zu erwarten: Im optisch gepumpten Rubin befindet sich nur ein Bruchteil von Ionen im angeregten Zustand. Deshalb ist der mittlere Abstand zwischen zwei Ionen, von denen sich das eine im Grundzustand und das andere im angeregten Zustand befindet, sicherlich größer als $\langle r_{ij} \rangle$ zwischen zwei sich gleichzeitig im Grundzustand befindlichen Ionen.

CREMER hat bei einer Cr^{3+}-Konzentration von $f = 10^{-4}\ \frac{Cr}{Al}$ ein W_{CR}^{g} von $W_{CR}^{g} \approx 10^{4}$ gefunden.

6.3.3 Lösung der Bilanzgleichungen

Wir sind jetzt in der Lage, aufgrund von (104) - (128) das Gleichungssystem für die 6 Niveaus aufzustellen. Diese 6 Gleichungen müssen linear unabhängig sein. Ich benutze deshalb die Differentialgleichungen für die Zustände n_1.. ..n_5 zusammen mit der Normierungsbedingung:

$$\dot{n}_1 = n_1 \cdot (-W_{SM} - W_{112} - W_{213}) + n_2 \cdot \exp(\Delta E_{12}/kT) \cdot W_{112} + n_3 \cdot \exp(\Delta E_{13}/kT) \cdot W_{213} + n_5 \cdot 3/(2\tau_E') - n_1 n_5 \cdot 3/2 \cdot W_{tr}' \qquad (128)$$

$$\dot{n}_2 = n_1 \cdot W_{112} + n_2 \cdot (-W_{SM} - W_{123} - \exp(\Delta E_{12}/kT) \cdot W_{112} - W_{224}) + n_3 \cdot \exp(\Delta E_{23}/kT) \cdot W_{123} + n_4 \cdot \exp(\Delta E_{24}/kT) \cdot W_{224} + n_5 \cdot 1/\tau_E' - n_2 n_5 \cdot W_{tr}' + W_{CR}(n_4 n_5 - n_2 n_6) \qquad (129)$$

$$\dot{n}_3 = n_1 W_{213} + n_2 \cdot W_{123} + n_3 \cdot (-W_{SM} - \exp(\Delta E_{13}/kT) \cdot W_{213} - \exp(\Delta E_{23}/kT) \cdot W_{123} - W_{134}) + n_4 \cdot \exp(\Delta E_{34}/kT) \cdot W_{134} + n_6 \cdot 1/\tau_E' - n_3 n_6 \cdot W_{tr}' \qquad (130)$$

$$\dot{n}_4 = n_2 \cdot W_{224} + n_3 \cdot W_{134} + n_4(-W_{SM} - \exp(\Delta E_{24}/kT) \cdot W_{224} - \exp(\Delta E_{34}/kT) \cdot W_{134}) + n_6 \cdot 3/2\tau'_E - n_4 n_5 \cdot 3/2 \cdot W'_{tr} - W_{CR}(n_4 n_5 - n_2 n_6) \quad (131)$$

$$\dot{n}_5 = n_1 \cdot W_{SM} + n_2 \cdot W_{SM}/2 + n_3 \cdot W_{SM}/2 - n_5(5/2\tau'_E + W_{ex}) + n_6 \cdot \exp(\Delta E_{56}/kT) \cdot W_{ex} + n_1 n_5 \cdot 3/2 \cdot W'_{tr} + n_2 n_5 \cdot W'_{tr} - W_{CR}(n_4 n_5 - n_2 n_6) \quad (132)$$

$$1 = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6$$

Wir suchen die Lösung dieses Gleichungssystems für den Fall der Gleichgewichtsbedingung

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = \dot{n}_3 = \dot{n}_4 = \dot{n}_5 = 0 \quad (134)$$

Dieses Problem wurde iterativ mit Hilfe eines CDC 6400 Computers gelöst. Das Prinzip des Lösungsweges ist relativ einfach: Alle in n_1 bis n_6 linearen Terme wurden auf die jeweils linke Seite der Gleichungen gebracht und für einen rechts stehenden, nicht linearen Anteil ein beliebiger Zahlenwert vorgegeben. Das Gleichungssystem wurde sodann mit dem Gauß'schen Algorithmus gelöst und mit Hilfe der Lösungen wiederum jene nicht-linearen Terme berechnet. Der vorgegebene und der gerechnete Wert wurden sodann verglichen und bei Nichtübereinstimmung eine neue veränderte Zahl vorgegeben. Als Konvergenzkriterium galt eine kleinere Abweichung des vorgegebenen Wertes vom gerechneten als 10^{-19}. Es stellte sich heraus, daß von der Vielzahl aller Lösungen, die so erhaltene die einzig reelle und damit physikalisch sinnvolle war. In den meisten Fällen erforderte eine einzige Iteration mit dieser Genauigkeit etwa 500 - 700 vollständige Lösungen des Gleichungssystems. Die Rechenzeit dafür betrug ca. 3 Minuten.

So einfach die Iteration im Prinzip ist, so komplex erweist sie sich in Wirklichkeit. Einmal muß durch ein sinnvolles Step-Programm die Variation der Vorgabewerte mit unterschiedlicher Schrittweite durchgeführt werden, je nachdem, wie weit man sich dem Konvergenzkriterium genähert hat. Zum anderen ist der Anfangswertebereich relativ schmal, innerhalb dessen das Verfahren überhaupt konvergiert. Durch geeignete Maßnahmen muß deshalb verhindert werden, daß der Computer aus seinem Rechenbereich läuft. Gleichzeitig damit muß der Vorgabewert vernünftig verändert werden. Das Gleichungssystem erweist sich als extrem empfindlich. Eine Rechengenauigkeit auf 12 Stellen hinter dem Komma ist deshalb unbedingt erforderlich. Aus diesem Grunde konnte die CDC 3400 der Freien Universität nicht benutzt werden; dagegen entsprach die größere Maschine der Technischen Universität diesen Erfordernissen.

Die Gleichungen (128) bis (133) wurden je zweimal gerechnet: Einmal ohne (W_{CR}=0) und zum anderen mit Cross-relaxation. Die Änderung der Fluoreszenzintensität vom Niveau n_5 bei Auftreten der Cross-relaxation ist in Abb. 29 als Funktion der Cr^{3+}-Konzentration angegeben, ebenso wie diejenige von n_6. Als bemerkenswertes Ergebnis ist zu sehen, daß für kleine Dotierungen $\delta J/J$ für den $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_g$-Übergang im Cross-Fall abnimmt, während bei höheren Cr^{3+}-Konzentrationen eine Zunahme zu sehen ist. Und genau das entspricht den in Tabelle 2 (Linie (4)) aufgeführten Messungen. Diese Werte sind in Abb. 29 eingezeichnet. Dabei wurde die Größe W_{CR} solange variiert, bis die Kurve durch den Meßwert der $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-3/2\rangle_{ex}$-Fluoreszenz bei der Konzentration $f = 3.8\ 10^{-5}\ \frac{Cr}{Al}$, $\frac{\delta J}{J} = +0.12\%$ verlief. Man sieht, daß nun auch gleichzeitig die anderen Meßpunkte innerhalb ihrer Fehlergrenzen in etwa auf den Kurven liegen. Lediglich bei der hohen Konzentration ist die Übereinstimmung nicht so gut. Wenn wir uns jedoch daran erinnern, daß in den

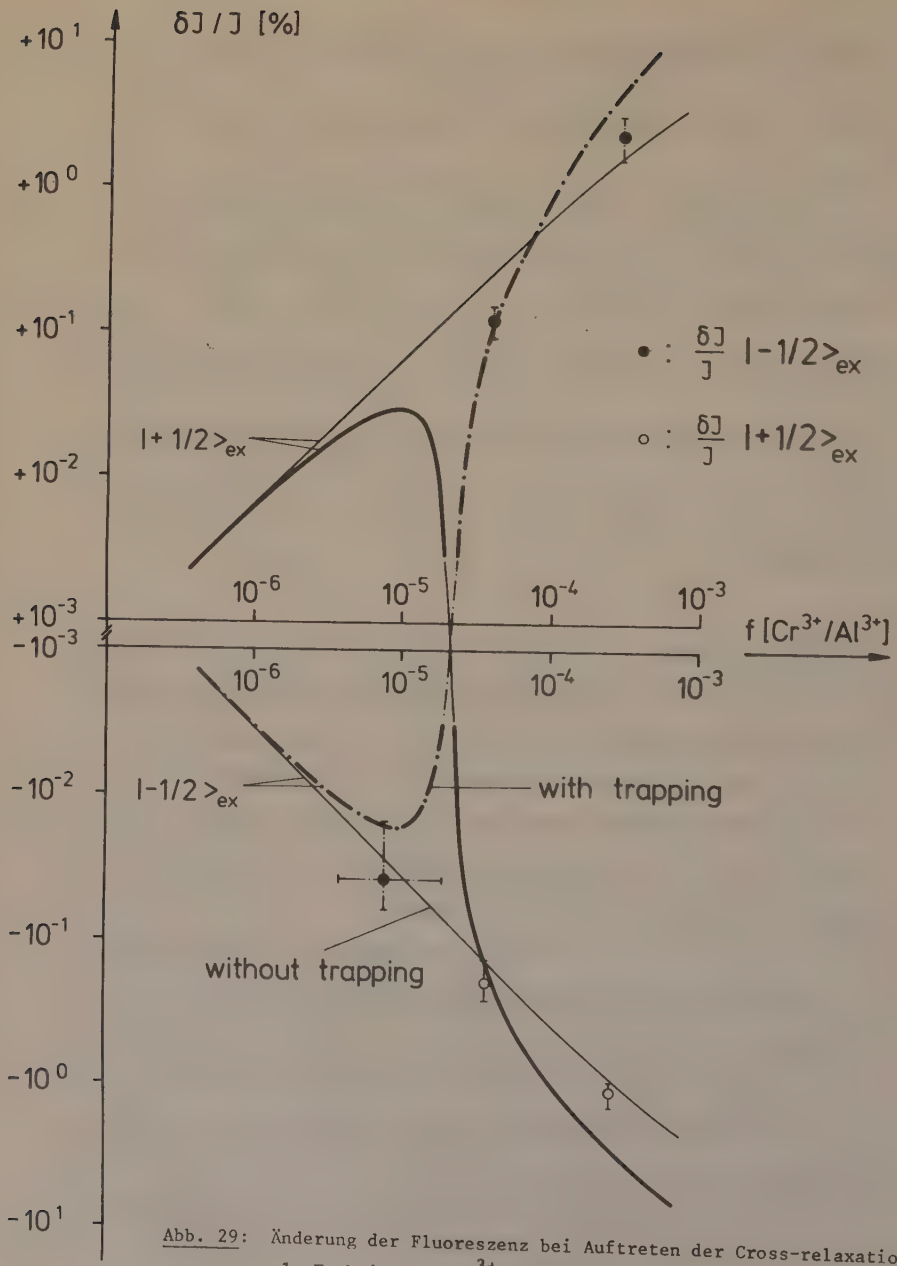


Abb. 29: Änderung der Fluoreszenz bei Auftreten der Cross-relaxation als Funktion der Cr^{3+}-Konzentration.

Bilanzgleichungen alle anderen Arten von Prozessen, wie die optischen Übergänge in Schwingungszustände des Kristalls oder auch strahlungslose Übergänge vernachlässigt sind ebenso wie der Einfluß der einzelnen (evtl. unterschiedlichen) Linienbreiten der optischen Niveaus, so erscheint diese Abweichung wenig bedeutend zu sein. Und das umso mehr, als das Verhältnis $\frac{\delta J}{J}|+1/2>_{ex} / \frac{\delta J}{J}|-1/2>_{ex}$ für die theoretische Kurve fast genau dem Verhältnis der experimentellen Werte entspricht. Die relativ großen Fehlerbalken kommen dadurch zustande, daß über verschiedene Experimente, bei denen jeweils der optische Aufbau neu justiert worden war, gemittelt wurde.

Wenn man den Trapping-Effekt ausschaltet ($W_{tr}=0$), resultiert eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der Änderung der Fluoreszenz als Funktion der Konzentration in der Richtung, in der wir es ganz zu Anfang erwartet haben und wie es sich, aufgrund des Spin-memory im Pumpprozeß, ergeben sollte. Daraus ist ersichtlich, daß ausschließlich die Resonanz-Reabsorption der Fluoreszenz für die unerwartete Richtung des Meßeffektes verantwortlich ist.

Der beste Fit der experimentellen Meßdaten führt auf folgende Werte:

$$\begin{aligned} W_{CR} &= 5 \cdot 10^5 \cdot f \ \text{sec}^{-1} \\ W_{tr} &= 15 \ \frac{\text{sec}}{f} \end{aligned} \qquad (135)$$

Wir ersehen daraus, daß die Cross-relaxationszeit tatsächlich langsamer ist als die von CREMER für den Grundzustand gemessene. Dort galt $W_{CR} \approx 10^8 \cdot f$ sec^{-1}. Die Relaxation zwischen Grund- und angeregtem Zustand zweier Ionen erfolgt demnach etwa um 2 bis 3 Zehnerpotenzen langsamer als diejenige zwischen ihren Grundzuständen.

Nachdem die Besetzungszahlwahrscheinlichkeiten der 6 Niveaus als Ergebnis der Rechnungen vorliegen, kann damit die Spin-Temperatur des angeregten Zustandes als Funktion der Cr^{3+}-Konzentration bei einem kontinuierlich gepumpten Rubin bestimmt werden. Nimmt man eine Boltzmannbesetzung für den Grund- und den angeregten Zustand bei T = 1.8 °K an, so ergeben sich Besetzungszahlwahrscheinlichkeiten in den einzelnen Niveaus, wie sie in Abb. 30 auf der linken Seite angeführt sind (H = 5336 Oe, $\underline{H} \parallel \underline{c}$). Wird das System nun optisch gepumpt, so ändern (unter Berücksichtigung aller erwähnter Prozesse) sich diese. Diese Änderungen sind rechts in Abb. 30 zu sehen.

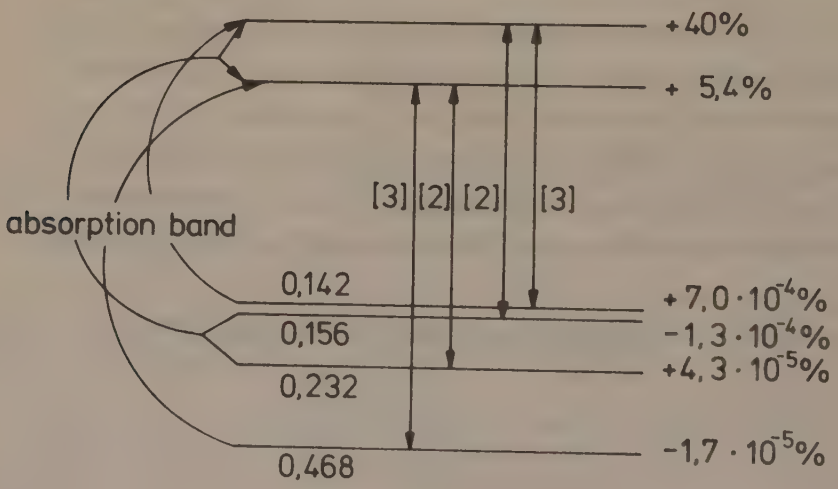


Abb. 30: Änderung der Besetzungszahlen im optisch gepumpten Rubin gegenüber der thermischen Gleichgewichtsbesetzung.

Wie man sieht, kann im $^4A_2$-Zustand die Bevölkerung als in etwa konstant angesehen werden, während in $\bar{E}(^2E)$ eine recht drastische Abweichung zu verzeichnen ist. Die absolute Besetzung hängt hier natürlich von der Stärke W_{SM} des Pumpens ab. In den Rechnungen wurde deswegen W_{SM} ebenfalls vari-

iert. Ein Wert von $W_{SM} \approx 10^{-4}$ erweist sich verglichen mit der Intensität der Lichtquelle (s. Kapitel 5.5) als realistisch. Das Ergebnis wird jedoch für einen extrem weiten Bereich der W_{SM}-Werte in seinem typischen Verlauf nicht verändert. Es ist nur darauf zu achten, daß die Besetzung in $\bar{E}(^2E)$ immer um mindestens 2 bis 3 Zehnerpotenzen geringer bleibt als diejenige in $^4A_2$. Sonst nämlich kommt man in den Bereich des Laserfalles, wo die induzierte Emission überwiegt, die jedoch in den Bilanzgleichungen vernachlässigt worden ist. Von diesem Laserfall ist man mit der benutzten Pumplichtquelle noch weit entfernt.

Für eine Temperatur des Heliumbades von $T_{bath} = 1.8\ ^oK$, bei der alle Experimente durchgeführt wurden, ist die errechnete Spintemperatur des angeregten Zustandes T_s als Funktion der Cr^{3+}-Konzentration in Abb. 31 aufgetragen. Hier ist nun abzulesen, daß nur für $f \lesssim 2 \cdot 10^{-5} \frac{Cr}{Al} T_s$ wirklich kleiner ist als T_{bath} (d.i. Temperatur des Grundzustandes), wie es IMBUSCH und GESCHWIND[27] behauptet haben. Bei größeren f-Werten dagegen wird T_s erheblich größer als T_{bath}. Deshalb wechselt auch der Cross-relaxationsprozeß beim Übergang von extrem kleinen zu größeren Konzentrationen sein Vorzeichen, je nachdem, ob $n_4 \cdot n_5 \lesssim n_2 \cdot n_6$ ist (s. Gleichung (124)). Die sich einstellende Spintemperatur bei gleichzeitig ablaufender Cross-relaxation ist mit $T_{s_{cross}}$ bezeichnet und ebenfalls eingetragen. Schalten wir den Trapping Effekt aus, verhält sich T_s sowie $T_{s_{cross}}$ wie ursprünglich erwartet.

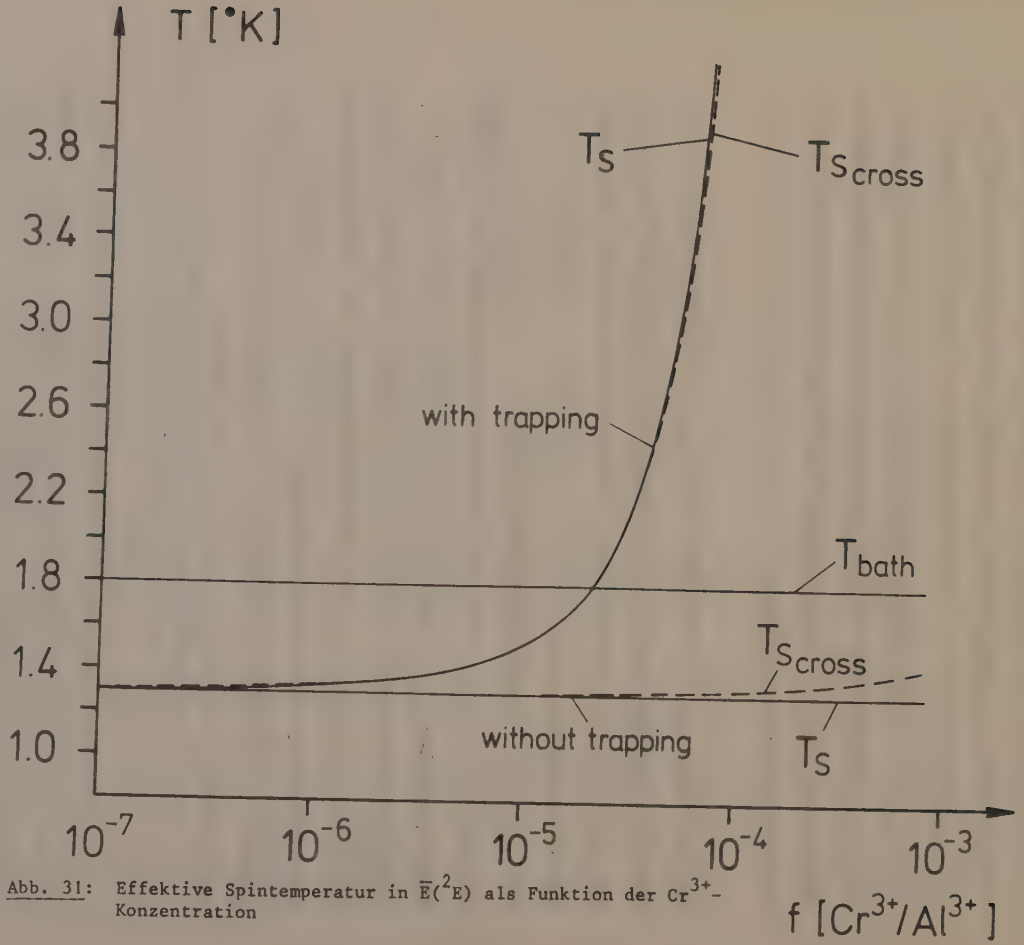


Abb. 31: Effektive Spintemperatur in $\overline{E}(^2E)$ als Funktion der Cr^{3+}-Konzentration

6.4 Diskussion

Wir können damit zusammenfassen: Das Experiment von MURAMOTO et al.[30] wurde mit relativ hoch konzentrierten Rubinen durchgeführt. Diese Autoren haben, wie berichtet, eine Zunahme der totalen Fluoreszenzintensität beim Auftreten von Cross-relaxation gesehen. Meine Messungen im Phononenspektrum sind ebenfalls in Tabelle 2 eingetragen. Daraus ist ersichtlich, daß ich dort eine Zunahme feststellen konnte. Verzichtet man bei der Messung auf einen Spektrographen, so wird dieser vibronische Beitrag zur Fluoreszenz den elektronischen weit übersteigen, da das Phononenspektrum sich über fast 200 Å erstreckt. Es ist daher zu verstehen, warum MURAMOTO eine insgesamte Fluoreszenzzunahme gesehen hat. Die Vorstellung von einer tieferen Spintemperatur in $\bar{E}(^2E)$ als in $^4A_2$ erweist sich jedoch als nicht richtig. Ich habe die Emission des $|-1/2\rangle_{ex}$-Niveaus für sich allein betrachtet und für mittlere und höhere Cr^{3+}-Konzentrationen eine Zunahme dieser Intensität im Cross-Fall festgestellt. Erst bei extrem geringen Dotierungen war eine (sehr geringe) Abnahme zu verzeichnen. Diese experimentelle Tatsache ist konsistent mit den Rechnungen und zeigt, daß T_s für mittlere Konzentrationen nicht kleiner, sondern größer als die Grundzustandstemperatur ist. Für diese Tatsache ist die selektive Reabsorption der Fluoreszenz verantwortlich.

Detaillierte Vorstellungen darüber, was im einzelnen mit den verschiedenen Besetzungszahlen passiert, wenn man die Bevölkerung eines bestimmten Niveaus definiert verändert, wie wir sie am Anfang bei der Beschreibung der EPR-Absorption im Grundzustand entwickelt haben, sind unzulänglich. Das liegt an dem Unvermögen, sich die Lösung eines Systems von 6 gekoppelten Differentialgleichungen vorzustellen. Das Zeeman-Untersystem des $^4A_2$-Grundzustandes ist mit dem angeregten $\bar{E}(^2E)$-Zustand über den Pumpprozeß, die Fluoreszenz-

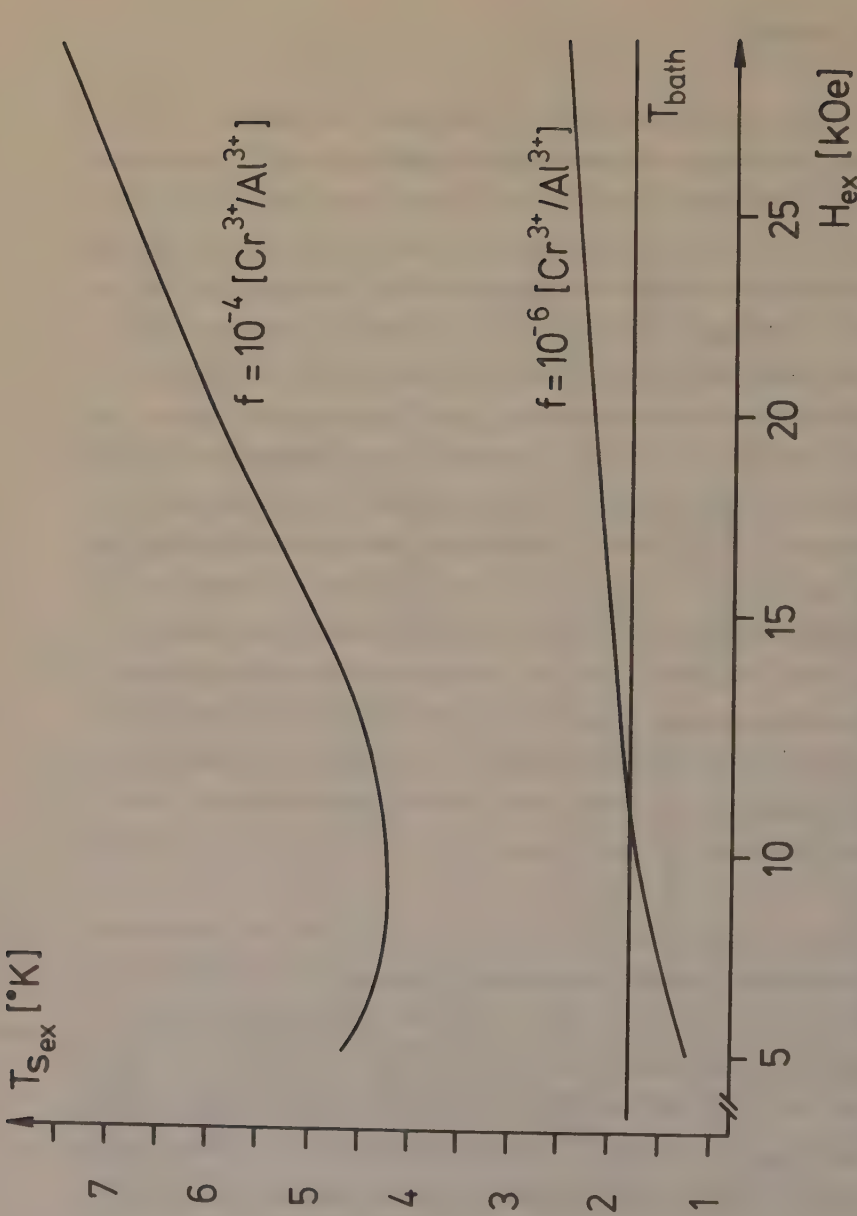


Abb. 32: Effektive Spintemperatur in $\bar{E}(^2E)$ als Funktion des externen Magnetfeldes $\underline{H}$.

Emission und vor allem auch über die Resonanzreabsorption sehr stark gekoppelt. Eine veränderte Zeeman-Aufspaltung in $^4A_2$ muß deswegen die Besetzungszahlen in $\bar{E}(^2E)$ ebenfalls beeinflussen. Ich habe daher noch für zwei feste Konzentrationen ($f_1 = 10^{-4}$ und $f_2 = 10^{-6}$) die Spintemperatur des angeregten Zustandes als Funktion von H gerechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 32 zu sehen: Nur für extrem kleine Dotierungen und für Felder $H \lesssim 10$ kOe überwiegt das Spin-memory und $T_{s_{ex}}$ wird kleiner als die Badtemperatur ($\approx$ Temperatur des Grundzustandes). Für $H \gtrsim 10$ kOe jedoch, und bei der höheren Konzentration von $f = 10^{-4} \frac{Cr}{Al}$ für alle Werte von H, ist $T_{s_{ex}}$ stets größer. Mit diesem Resultat sind wir in der Lage, frühere Experimente zu erklären. VARSANYI et al.[45] haben 1959 das erste Mal auf Trapping Effekte im Rubin hingewiesen. Beim Vergleich der Intensitäten der verschiedenen Fluoreszenzübergänge bei einem extern angelegten Magnetfeld von $\underline{H} = 30$ kOe ($\underline{H} \| \underline{c}$) mit den theoretisch berechneten Werten, zeigten sich Abweichungen, die die Autoren auf Reabsorptionseffekte zurückführten, ohne dabei jedoch die daraus resultierenden effektiven Spintemperaturen abzuschätzen. Ich will dies anhand ihrer Meßdaten machen (s. Abb. 33):

1. $\underline{H} = 30$ kOe, $f = 0.05\%$ Cr_2O_3/Al_2O_3, $T_{bath} = 2.1\ ^oK$

   Nimmt man für die Besetzung im angeregten $\bar{E}(^2E)$-Zustand eine Boltzmannverteilung an, so sollte das Intensitätsverhältnis R der Übergänge $|+1/2\rangle_{ex} \rightarrow |+3/2\rangle_g$ und $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-1/2\rangle_g$ bei $T = 2.1\ ^oK$, $R = 0.14$ sein. Aufgrund des hohen Magnetfeldes ist der $|-1/2\rangle_g$-Zustand zu 7% bevölkert, der $|+3/2\rangle_g$-Zustand nur noch zu 0.1%. Der Übergang $|-1/2\rangle_{ex} \rightarrow |-1/2\rangle_g$ ist deshalb durch Selbstabsorption noch etwas beeinflußt und die Fluoreszenzintensität wird etwas geringer sein als es der Besetzung von $|-1/2\rangle_{ex}$ entsprechen würde. Der Übergang $|+1/2\rangle_{ex} \rightarrow |+3/2\rangle_g$ dagegen ist sicher-

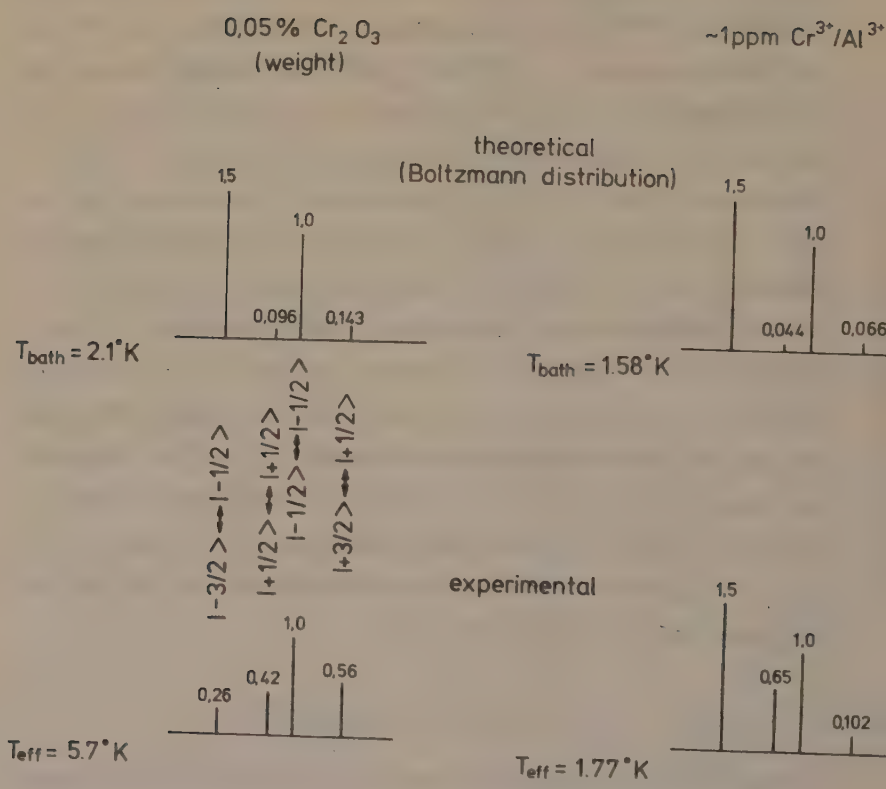


Abb. 33: Intensitätsverhältnis der $\bar{E}(^2E) \rightarrow {}^4A_2$ Zeeman-Übergänge bei $\underline{H}$ = 30 kOe ($\underline{H} \| \underline{c}$)

lich reabsorptionsfrei und die Fluoreszenz ist proportional der $|+1/2>_{ex}$-Besetzung. Aus dem Experiment (s. Abb. 33) ergibt sich ein Wert für R von R = 0.56, was einer effektiven Spintemperatur von $T'_{s_{ex}}$ = 5.7 °K entspricht. Dieser Wert ist aber aufgrund des Trapping sicher noch etwas zu klein. Damit folgt $T_{s_{ex}} \gtrsim 5.7\ ^{o}K \mathrel{\hat{\approx}} 3 \cdot T_{bath} \approx 3 \cdot T_{s_g}$.

2. $\underline{H}$ = 30 kOe, f ≈ 1 ppm $\frac{Cr}{Al}$, T_{bath} = 1.58 °K

Dieses zweite Experiment mit einem extrem schwach dotierten Rubin bei T = 1.58 °K Badtemperatur führt auf eine effektive Spintemperatur (s. Abb. 33) von $T_{s_{ex}} \gtrsim 1.77\ ^{o}K \mathrel{\hat{\approx}} 1.1 \cdot T_{bath} \approx 1.1 \cdot T_{s_g}$.

VARSANYI et al. vermuteten, daß eine lokale Erhitzung des Kristalls vorliege. Aus Abb. 32 folgt jedoch als Ergebnis meiner Rechnungen, daß die effektive Spintemperatur des angeregten Niveaus bei einem externen Feld von 30 kOe für beide Cr^{3+}-Konzentrationen tatsächlich höher sein muß als die des Grundzustandes. Das hat aber nichts mit einer makroskopischen Erwärmung des gesamten Kristalls zu tun. Grund- und angeregter Zustand befinden sich nicht mehr im thermischen Gleichgewicht und man kann daher nicht mehr von einer gemeinsamen Temperatur sprechen. Aus Abb. 32 folgt für f = $10^{-4}\ \frac{Cr}{Al}$ bei $\underline{H}$ = 30 kOe $T_{s_{ex}} \approx 4\ T_{s_g}$ und für f = $10^{-6}\ \frac{Cr}{Al}$ $T_{s_{ex}} \approx 1.5 \cdot T_{s_g}$ in guter Übereinstimmung mit den VARSANYI-Messungen.

Damit ist das Ergebnis der Bilanzgleichungen durch ein zweites, unabhängiges Experiment bestätigt. Die Rolle, die die Selbstabsorption im Rubin spielt, scheint im Prinzip erfaßt worden zu sein. Ich möchte deshalb zusammenfassend feststellen: Um ein Urteil darüber fällen zu können, welche Spintemperatur in irgendeinem Untersystem des Rubin herrscht, muß vorher genau

bekannt sein, welche experimentellen Bedingungen vorliegen. Die Berücksichtigung des Spin-memory allein ist keinesfalls ausreichend für eine Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse. Selbst die Stärke des optischen Pumpens ist (allerdings nur unwesentlich) von Bedeutung. Es stellt sich deshalb auch die Frage, was in anderen Kristallen passiert. Bevor man dort jedoch nicht den Einfluß des Spin-memory zusammen mit der Resonanzabsorption genau untersucht hat, bleibt eine Antwort darauf offen. Alle Temperaturangaben aus Experimenten können deshalb immer nur die Badtemperatur meinen. Der große Vorteil des Rubins besteht darin, eine große Zahl möglicher Effekte besonders drastisch aufzuzeigen.

Erstaunlicherweise ist bisher noch nicht einmal die Wirksamkeit des Spin-memory als Funktion der Wellenlänge des Pumplichts untersucht worden. Eine derartige Abhängigkeit wurde z.B. im $Tm^{2+}:CaF_2$ [50] gefunden.

Es gibt verschiedene mögliche Mechanismen, die für die Cross-relaxation zwischen den $^4A_2$ und den $\bar{E}(^2E)$-Zustand des Rubin verantwortlich sein können. Nach Lyo[46] ist für hohe Konzentrationen über 0.3 - 0.4% Cr^{3+}/Al^{3+} der dominierende Prozeß für den Ion-Ion-Energieaustausch die von ANDERSON[47] und BIRGENAU[48] angeführte superexchange Wechselwirkung. Bei kleineren Konzentrationen (wie in unserem Fall) muß ein weiter reichender Mechanismus wirksam sein. Wahrscheinlich kommt auch hier die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Frage, die für die Cross-relaxation im Grundzustand verantwortlich ist. Nach ANDERSON und SABISKY u.a.[46,49,50] kann jedoch eine Thermalisierung zwischen Grund- und angeregtem Zustand auch über eine "optische Dipol-Dipol"-Wechselwirkung erfolgen. Dieser Prozeß verläuft analog zum Trapping, wo der Anregungszustand eines Ions sich über die Resonanzabsorption durch den Kristall bewegen kann (excitation transfer). Wenn

sich dabei zwei σ-Übergänge (s. Abb. 22) bei H = 5336 Oe in exakter Resonenz befinden, kann man sich die Zeeman-Untersysteme von Grund- und angeregtem Zustand über Emission und Absorption von Photonen gekoppelt denken. Die Konzentrationsabhängigkeit eines solchen Prozesses wäre für kleinere Dotierungen wiederum in Näherung linear[50].

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. GESCHWIND, S., DELVIN, G.E., COHEN, R.L., CHINN, S.R.,
   Phys. Rev. 137, 1087 (1965)

2. BROSSEL, J. and KASTLER, A.,
   Compt. Rend. 299, 1213 (1949)

3. FORMAN, A., KWIRAM, A.,
   J. Chem. Phys. 49, 4714 (1968)

4. CHASE, L.L.,
   Phys. Rev. Lett. 27, 888 (1968)
   Phys. Rev. B2, 2308 (1970)

5. CLARKE, R.H. and HUTCHISON, C.A., Jr.
   Phys. Rev. Lett. 27, 683 (1941)

6. BUCKA, H.,
   Naturwiss. 43, 371 (1956)
   Z. Physik 151, 328 (1958)

7. KOHLER, R.H.,
   Phys. Rev. 121, 1104 (1961)

8. TEMPLETON, D.H. and DAUBEN, C.H.,
   J. Am. Chem. Soc. 76, 237 (1954)

9. BRIDGEMAN, P.W.,
   Proc. Nat. Acad. Am. 10, 411 (1924)

10. WYCKOFF, R.W.G.,
    Crystal Structures, 2 (1964)

11. RAKESTRAW, J.W. and DIEKE, G.H.,
    J. Chem. Phys. 42, 3 873 (1964)

12. TINKHAM, M.,
    Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Comp.,
    New York (1964)

13. SUGANO, D. and TANABE, Y.,
    J. Phys. Soc. Japan 13, 880 (1958)

14. SCHULZ-DuBOIS, E.O.,
    Bell System Techn. J. 38, 271 (1959)

15. VAN VLECK, J.H.,
    Phys. Rev. 73, 1249 (1948)

16. ALTSHULER, S.A. and KOZYREV, B.M.,
    Electron Paramagnetic Resonance, Academic Press, New York
    and London (1964)

17. MOLLENAUER, L.F. and SCHAWLOW, A.C.,
Phys. Rev. 168, 309 (1968)

18. STATZ, H., RIMAI, L., WEBER, M.J., DeMARS, G.A., KOSTER, G.F.,
J. Appl. Phys. 32, 2185 (1961)

19. ALGER, R.S.,
Electron Paramagnetic Resonance, Int. Publishers, J. Wiley & Sons,
New York, London, Sidney (1968)

20. PORTIS, A.M.,
Phys. Rev. 91, 1071 (1953)

21. WALLER, I.,
Z. Physik 79, 370 (1932)

22. HEITLER, W. and TELLER, E.,
Proc. Roy. Soc. (London) 155, 629 (1936)

23. VAN VLECK, J.H.,
Phys. Rev. 57, 426 (1940)

24. De L.KRONIG, R.,
Physics 6, 33 (1939)

25. ORBACH, R.,
Proc. Roy. Soc. A264, 456 (1961)

26. SCOTT, P.L. and JEFFRIES, C.D.,
Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids, edited by MANENKOV, A.A.
and ORBACH, R., Harper & Row, Publishers, New York, Evanston, and
London (1966)

27. IMBUSCH, G.F. and GESCHWIND, S.,
Phys. Rev. Lett. 17, 238 (1966)

28. MATTUCK, R.D. and STANDBERG, M.P.,
Phys. Rev. 119, 1204 (1960)

29. DONOHO, P.L.,
Phys. Rev. 113, A1080 (1964)

30. MURAMOTO, T., FUKUDA, Y., and HASHI, T.,
Phys. Lett. 34A, 3, 175 (1971)

31. BLOEMBERGEN, N., SHAPIRO, S., PERSHAN, P.S., and ARTMAN, J.O.,
Phys. Rev. 114, 445 (1959)

32. VEEMAN, W.S. and VAN DER WAALS, J.H.,
Chem. Phys. Lett. 7, 65 (1970)

33. ANDERSON, C.H. and SABISKY, E.S.,
Phys. Rev. 178, 547 (1969)

34. MOLLENAUER, L.F., GRANT, W.B., and JEFFRIES, C.D.,
Phys. Rev. Lett. 20, 488 (1968)
Phys. Rev. B4, 1428 (1971)

35. STANDLEY, E.J. and VAUGHAN, R.A.,
Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids, Adam Hilger Ltd.,
London (1969)

36. KÖBLER, U.,
Dipl.-Arbeit, TH Darmstadt (1966)

37. SCHAWLOW, A.L., WOOD, D.L., and CLOGSTON, A.M.,
Phys. Rev. Lett. 3, 217 (1959)

38. NELSON, D.F. and STURGE, M.D.,
Phys. Rev. 137A, 1117 (1965)

39. DiBARTOLO, B.,
Optical Interactions in Solids, John Wiley & Sons, Inc.,
New York, London, Sidney, Toronto (1968)

40. DONOHO, P.L.,
Phys. Rev. 133A, 1080 (1964)

41. MANENKOV, A.A. and PROKHOROV, A.M.,
Sov. Phys. JETP 11, 527 (1960)

42. MANENKOV, A.A. and PROKHOROV, A.M.,
Sov. Phys. JETP 15, 54 (1962)

43. CREMER, R.,
Diss., TH Darmstadt (1969)

44. HIRONO, M.,
J. Phys. Soc. of Japan 16, 766 (1961)
17, 788 (1962)

45. VARSANYI, F., WOOD, D.C., and SCHAWLOW, A.L.,
Phys. Rev. Lett. 12, 544 (1959)

46. LYO, S.K.,
Phys. Rev. B3, 3331 (1971)

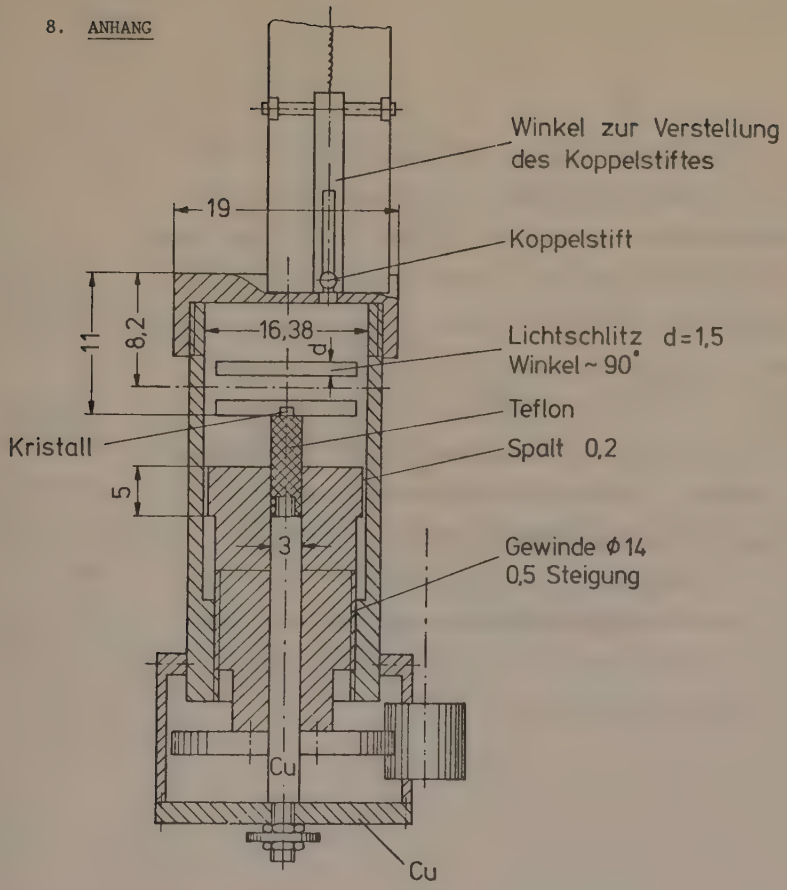
47. ANDERSON, P.W.,
Phys. Rev. 109, 1492 (1958)

48. BIRGENAU, R.J.,
J. Chem. Phys. 50, 4282 (1969)

49. DEXTER, J.,
J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)

50. ANDERSON, C.H. and SABISKY, E.S.,
Phys. Rev. 178, 547 (1969)

8. ANHANG



Resonator M 2:1

(TE 011, 24GHz)

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt. Ich möchte Herrn Prof. Dr. S. Hüfner für sein Interesse herzlich danken. Für die unmittelbare Betreuung dieser Dissertation sei Herrn Ass.Prof. Dr. J. Pelzl besonders gedankt. Nicht zuletzt möchte ich mich bei den Mitgliedern der Optikgruppe, den Herren Dipl.-Phys. R. Courths, Dipl.-Phys. H. Schulz, Dr. W. Grant, R. Baumert, P. Abt, R. Bucklisch, F. Seiff und D. Ullrich für die stets gute Zusammenarbeit, bei Herrn W. L.-Bauerfeld für seine intensive Hilfe bei der Erstellung der Computer-Programme sowie außerdem bei Herrn Dipl.-Phys. H. Schulz für seine Sorgfalt beim Korrekturlesen bedanken. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Ich danke Herrn Prof. Dr. S. Hüfner und Herrn Prof. Dr. S. Wilking für die Übernahme der Referate.

L E B E N S L A U F

Name:	Reinhard Furrer
Geburtstag, -ort:	25. Nov. 1940, Wörgl
Juni 1960	Reifeprüfung in Kempten/Allg.
Nov. 1960	Immatrikulation an der Universität Kiel
Nov. 1962	Wechsel zur Freien Universität Berlin
1962 - 64	Mehrere Praktika in der Industrie
Feb. 1965	Diplom-Vorprüfung in Physik
Juli 1969	Diplom-Hauptprüfung in Physik (Note "sehr gut")
Sep. 1969	Beginn der Arbeit für die vorliegende Dissertation

B. Ladewig · Dissertationsdruck · 1 Berlin 12 · Pestalozzistr. 105 · Tel. 318885